



Joana Maria Fialho Galamba

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Desenvolvimento de líquidos iónicos
antibacterianos e antimicrobianos para
dissolução de biopolímeros**

Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves,
Investigadora Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientador: Doutora Noémi Tamar do Carmo Jordão,
Investigadora Júnior, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio
Professor Auxiliar, Departamento de Química, FCT-UNL

Arguente: Doutora Andreia de Almeida Rosatella
Investigadora Júnior, FF-UL

Vogal: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves
Investigadora Auxiliar, LAQV/REQUIMTE, FCT-UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro, 2020

Joana Maria Fialho Galamba

Licenciada em Ciências para Engenharia Química e Bioquímica

**Desenvolvimento de líquidos iónicos
antibacterianos e antimicrobianos para
dissolução de biopolímeros**

Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves,
Investigadora Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientador: Doutora Noémi Tamar do Carmo Jordão,
Investigadora Júnior, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio
Professor Auxiliar, Departamento de Química, FCT-UNL

Arguente: Doutora Andreia de Almeida Rosatella
Investigadora Júnior, FF-UL

Vogal: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves
Investigadora Auxiliar, LAQV/REQUIMTE, FCT-UNL

Dezembro, 2020

**Desenvolvimento de líquidos iónicos
antibacterianos e antimicrobianos para
dissolução de biopolímeros**

Copyright © Joana Maria Fialho Galamba,

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Chega ao fim mais uma importante etapa da minha vida e quero agradecer a todas as pessoas que fizeram parte destes últimos 5 anos repletos de desafios, tristezas, incertezas, alegrias, alguns percalços, apoiando-me incondicionalmente.

Em primeiro lugar, não podia deixar de agradecer à minha orientadora, Dra. Luísa Neves, por me ter aceite no seu grupo de investigação, por acreditar em mim, pelas palavras encorajadoras quando tudo estava a correr mal e por tudo aquilo que me ensinou. Agradecer também à minha co-orientadora, Dra. Noémi Jordão, por todos os truques e dicas que me deu, pelos conhecimentos que me transmitiu, por acreditar que consigo fazer sempre mais e melhor e também pelas palavras motivacionais que me deu ao longo destes meses. Obrigada às duas por todo o apoio!

Agradeço à Dra. Carla Rodrigues, Dra. Ana Teresa, Dra. Isabel Nogueira e Dra. Rita Craveiro pela realização da análise das minhas amostras nas respectivas técnicas e por toda a disponibilidade demonstrada. Ao Dr. Vitor Alves por toda a ajuda na realização dos ensaios de reologia, pela partilha de conhecimento e pela prontidão demonstrada no esclarecimento de dúvidas.

Quero agradecer também aos meus amigos “mais antigos” e aqueles que tive a sorte de fazer durante o meu percurso académico por todo o apoio que me deram, por estarem sempre lá para me ouvirem e pelas palavras de motivação e força.

Um especial agradecimento aos meus pais, por me terem proporcionado tudo aquilo que necessitei para chegar aqui, por me terem apoiado em todas as minhas decisões e por acreditarem sempre em mim. Um agradecimento particular à minha *mom* por me ouvir em todos os meus momentos dramáticos. A todos os meus familiares pelos conselhos, por todo o apoio e motivação.

A todos, um grande Obrigada!

Dedico esta dissertação aos meus pais!

“Põe quanto és
No mínimo que fazes”
(Ricardo Reis)

Resumo

Devido à sua abundância e natureza renovável, o uso de biopolímeros tem vindo a aumentar ao longo dos últimos anos. O facto de serem não tóxicos, biocompatíveis e biodegradáveis, torna-os bastante atrativos para aplicações biomédicas. Porém, a sua utilização na área da biomedicina está limitada devido à sua baixa solubilidade em água e na grande maioria de solventes orgânicos biocompatíveis. Os líquidos iónicos (LIs) surgiram como uma possível alternativa para ultrapassar esta limitação. Neste contexto, o objetivo desta dissertação de mestrado foi o desenvolvimento e caracterização de estruturas poliméricas, na forma de géis ou filmes, tendo como base a dissolução de biopolímeros em LIs que apresentem propriedades antibacterianas e antimicrobianas.

Foram sintetizados seis LIs, três à base do catião benzetónio e três à base do catião didecildimetilamónio, ambos com propriedades antimicrobianas e antibacterianas. Os aniões carboxilatos, com diferente tamanho de cadeia alquílica, foram selecionados por apresentarem potencial para quebrar as pontes de hidrogénio presentes na estrutura dos biopolímeros. Os diferentes LIs foram testados como solventes na dissolução da celulose e a da quitina (biopolímeros) e desenvolveram-se estruturas poliméricas usando o método de inversão de fase.

Os LIs baseados no catião benzetónio apresentaram um comportamento característico de fluídos Newtonianos e de materiais amorfos enquanto os LIs baseados no catião didecildimetilamónio um comportamento característico de fluídos não-Newtonianos e materiais semi-cristalinos, sendo que ambos foram caracterizados tendo em conta o seu teor de água, viscosidade, estrutura química e estabilidade térmica. Mostraram-se ainda capazes de dissolver a celulose, formando estruturas em forma de géis e filmes que foram, posteriormente, caracterizados por técnicas como FTIR-ATR, DSC, TGA, e propriedades reológicas. Obteve-se géis com comportamento característico de gel fraco ou gel forte, e noutros casos matrizes fibrosas e porosas, sendo que todas as estruturas poliméricas se mostraram estáveis a temperaturas elevadas. Importa salientar que utilizando os LIs sintetizados neste trabalho não foi possível dissolver a quitina.

O trabalho apresentado nesta dissertação permitiu estudar pela primeira vez o potencial da utilização de LIs com princípios ativos para a dissolução de biopolímeros. Foi ainda possível estabelecer correlações entre a estrutura e propriedades dos LIs, composição dos biopolímeros e estrutura polimérica resultante.

Palavras – chave: Líquidos iónicos, Biopolímero; Celulose; Quitina; Aplicações biomédicas

Abstract

Due to their abundance and renewable nature, the use of biopolymers have been increasing over the past few years. The fact that they are non-toxic, biocompatible and biodegradable, makes them quite attractive for biomedical applications. However, their use in the biomedicine field is limited due to their low solubility in water and in most biocompatible organic solvents. Ionic liquids (ILs) have emerged as a possible alternative to overcome this limitation. In this context, the objective of this master's thesis was the development and characterization of polymeric structures, in the form of gels or films, based on the dissolution of biopolymers in ILs that have antibacterial and antimicrobial properties.

Six ILs were synthesized, three based on the benzethonium cation and three based on the didecyldimethylammonium cation, both with antimicrobial and antibacterial properties. The carboxylate anions, with different alkyl chain lengths, were selected because they have the potential to break hydrogen bonds present in the biopolymer structures. The prepared ILs have been tested as solvents for cellulose and chitin (biopolymers) dissolution, and polymeric structures have been developed using the phase inversion method.

Benzethonium-based ILs showed a characteristic behaviour of Newtonian fluids and amorphous materials, while didecildimethylammonium-based ILs showed characteristic behaviour of non-Newtonian fluids and semi-crystalline materials. The prepared ILs have been characterized taking into account their water content, viscosity, chemical structure and thermal stability. They showed to be capable to dissolve cellulose, forming polymeric structures in the form of gels and films, which are characterized by techniques such as ATR-FTIR, DSC, TGA and rheological properties. The obtained gels showed a characteristic behaviour of weak gel or strong gel, and in other cases, fibrous and porous matrices were obtained, and all polymeric structures were stable at high temperatures. It should be noted that using the ILs synthesized in this work it was not possible to dissolve chitin.

The work presented in this thesis made it possible to study for the first time the potential of using ILs with active principles for the dissolution of biopolymers. It was also possible to establish correlations between the structure and properties of ILs, composition of biopolymers and resulting polymeric structures.

Keywords: Ionic Liquid, Biopolymer, Cellulose, Chitin, Biomedical applications

Índice

Resumo	XI
<i>Abstract</i>.....	XIII
Índice	XV
Índice de Figuras	XVII
Índice de Tabelas	XXIII
Lista de Abreviaturas.....	XXV
Lista de Variáveis	XXVII
Letras Gregas	XXIX
1. Introdução teórica	1
1.1. Líquidos Iônicos	1
1.2. Biopolímeros	8
2. Motivação e Objetivo	15
3. Materiais e Métodos	17
3.1. Materiais.....	17
3.2. Métodos.....	17
3.2.1. Síntese dos LIs	17
3.2.2. Preparação das estruturas poliméricas	19
3.2.3. Caracterização dos LIs	20
3.2.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	20
3.2.3.2. Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (FTIR – ATR)	20
3.2.3.3. Termogravimetria (TGA)	21
3.2.3.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	21
3.2.3.5. Determinação do teor de água	21
3.2.3.6. Determinação da viscosidade.....	21

3.2.4. Caracterização das estruturas poliméricas na forma de filmes	22
3.2.4.1. Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	22
3.2.4.2. Termogravimetria (TGA)	22
3.2.4.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	22
3.2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)	23
3.2.5. Caracterização das estruturas poliméricas na forma de géis	23
3.2.5.1. Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	23
3.2.5.2. Termogravimetria (TGA)	23
3.2.5.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	23
3.2.5.4. Reologia	23
3.2.5.5. Medição de viscosidade	24
4. Resultados e Discussão	25
4.1. Síntese e caracterização dos LIs	25
4.2. Preparação e caracterização das estruturas poliméricas	47
5. Conclusão e Trabalho Futuro	67
6. Referências Bibliográficas	69
7. Anexos	79
Anexo I - Síntese e caracterização dos LIs	79
7.1.1. RMN	79
7.1.2. TGA	87
7.1.3. DSC	92
7.1.4. Determinação da viscosidade	95
Anexo II - Preparação e caracterização das estruturas poliméricas	97
7.1.5. TGA	97
7.1.6. DSC	102
7.1.7. Ensaios de reologia	105

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Procedimento geral para a síntese de LIs pelo método de troca iônica.	3
Figura 1.2 - Evolução dos LIs.....	5
Figura 1.3 - Exemplos de aplicações dos LIs.	6
Figura 1.4 - Representação esquemática da estrutura molecular da celulose.....	8
Figura 1.5 - Mecanismo de dissolução da celulose em LIs.	9
Figura 1.6 - Representação da estrutura molecular e das formas polimórficas da quitina.....	11
Figura 3.1 - Esquema representativo do método de inversão de fase.	20
Figura 4.1 - Estrutura molecular dos cátions e ânions utilizados para preparar os LIs.	25
Figura 4.2 - Esquema sintético para a preparação de LIs biocompatíveis.	26
Figura 4.3 - ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do acetato de benzetônio, [BE][AcO].	27
Figura 4.4 - Espectro de FTIR dos LIs baseados no catião benzetônio.	28
Figura 4.5 - Espectro de FTIR dos LIs baseados no catião didecildimetilamônio.	29
Figura 4.6 - Termogramas obtidos através da análise termogravimétrica (TGA) dos LIs baseados no catião benzetônio bem como do [Be]Cl, utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min $^{-1}$ e uma velocidade de aquecimento de 10°C min $^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 500°C. .	30
Figura 4.7 - Termogramas obtidos através da análise termogravimétrica (TGA) para os LIs baseados no catião didecildimetilamônio bem como do [DDA]Br, utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min $^{-1}$ e uma velocidade de aquecimento de 10°C min $^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 500°C.....	31
Figura 4.8 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][AcO] obtido com uma velocidade de aquecimento e arrefecimento de 10°C min $^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C, onde a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.	35
Figura 4.9 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA]Br, obtido com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min $^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 140°C, onde: (a) representa os eventos térmicos do primeiro ciclo e (b) os eventos térmicos do segundo, terceiro e quarto ciclos, onde os valores apresentados correspondem ao terceiro ciclo.	37
Figura 4.10 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][AcO], obtido com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min $^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C, onde a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) foram determinadas no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes linhas os ciclos subsequentes.	38

Figura 4.11 - Tensão de corte em função da taxa de corte obtidos para os LIs baseados no catião benzetônio, a 25°C.	41
Figura 4.12 - Tensão de corte em função da taxa de corte para os LIs baseados no catião didecildimetilamônio, a 25°C.	42
Figura 4.13 - Viscosidade em função da taxa de corte para os LIs baseados no catião didecildimetilamônio, a 25°C.	43
Figura 4.14 - Dependência da viscosidade com a temperatura para o LIs baseados no catião benzetônio, a uma tensão de corte de 20 Pa.	44
Figura 4.15 - Espectro de FTIR de (A) [BE][AcO], (B) [BE][Prop] e (C) [BE][Hex], celulose e das estruturas poliméricas obtidas.	52
Figura 4.16 - Espectro de FTIR-ATR de (A) [DDA][AcO], (B) [DDA][Prop] e (C) [DDA][Hex], celulose e das estruturas poliméricas obtidas.	53
Figura 4.17 - Termograma obtido através da análise por TGA das estruturas poliméricas dos LIs baseados no catião benzetônio bem como da celulose, utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min ⁻¹ e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , desde a temperatura ambiente até 500°C.	55
Figura 4.18 - Termograma obtido através da análise por TGA das estruturas poliméricas dos LIs baseados no catião didecildimetilamônio bem como da celulose, utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min ⁻¹ e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , desde a temperatura ambiente até 500°C.	56
Figura 4.19 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][AcO] com 1 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min ⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C, onde a temperatura de transição vítrea (T _g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.	58
Figura 4.20 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][AcO] com 1 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min ⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C. A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.	59
Figura 4.21 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][Hex] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min ⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C, onde a) representa os eventos térmicos do primeiro e segundo ciclo, sendo que os valores apresentados correspondem ao primeiro ciclo e b) os eventos térmicos do terceiro e quarto ciclo, sendo que os valores apresentados correspondem ao terceiro ciclo.	60
Figura 4.22 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da frequência (Hz).	62
Figura 4.23 - Representação da viscosidade (Pa. s) em função da taxa de corte (s ⁻¹), a 25°C.	63
Figura 4.24 - Imagem SEM da a) superfície (x800) e b) secção de corte (x300) de [DDA][AcO] com 1 %p/p de celulose.	64

Figura 4.25 - Imagem SEM da a) superfície (x800) e b) secção de corte (x300) de [DDA][AcO] com 4 %p/p de celulose.	65
Figura 4.26 - Imagem SEM da a) superfície (x800) e b) secção de corte (x300) de [DDA][Prop] com 4 %p/p de celulose.	65
Figura 7.1 - ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do cloreto de benzetónio, [BE]Cl.	79
Figura 7.2 - ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do brometo de didecildimetilamónio, [DDA]Br.	80
Figura 7.3 - ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do acetato de benzetónio, [BE][AcO]. ...	80
Figura 7.4 - ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do [BE][AcO].	81
Figura 7.5 - ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do [BE][Prop].	81
Figura 7.6 - ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do [BE][Prop].	82
Figura 7.7 - ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do [BE][Hex].	82
Figura 7.8 - ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do [BE][Hex].	83
Figura 7.9 - ^1H RMN (400.13 MHz, D_2O , 25°C) do [DDA][AcO].	83
Figura 7.10 - ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, D_2O , 25°C) do [DDA][AcO].	84
Figura 7.11 - ^1H RMN (400.13 MHz, D_2O , 25°C) do [DDA][Prop].	84
Figura 7.12 - ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, D_2O , 25°C) do [DDA][Prop].	85
Figura 7.13 - ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do [DDA][Hex].	85
Figura 7.14 - ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do [DDA][Hex].	86
Figura 7.15 - Curva TGA e DTGA para o [BE]Cl obtidas utilizando um fluxo contínuo de argón de 50 mL min $^{-1}$, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min $^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.	87
Figura 7.16 - Curva de TGA e Fluxo de calor para o [BE]Cl obtidas utilizando um fluxo contínuo de argón de 50 mL min $^{-1}$, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min $^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.	87
Figura 7.17 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][AcO], obtidas utilizando um fluxo contínuo de argón de 50 mL min $^{-1}$, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min $^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.	88
Figura 7.18 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][Prop], obtidas utilizando um fluxo contínuo de argón de 50 mL min $^{-1}$, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min $^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.	88
Figura 7.19 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][Hex], obtidas utilizando um fluxo contínuo de argón de 50 mL min $^{-1}$, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min $^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.	89
Figura 7.20 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA]Br, obtidas utilizando um fluxo contínuo de argón de 50 mL min $^{-1}$, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min $^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.	89

Figura 7.21 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][AcO], obtidas utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.	90
Figura 7.22 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][Prop], obtidas utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.	90
Figura 7.23 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][Hex], obtidas utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.	91
Figura 7.24 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][Prop], realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min ⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 100°C, onde a temperatura de transição vítrea (T _g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a pontado representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.	92
Figura 7.25 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][Hex], realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min ⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C, onde a temperatura de transição vítrea (T _g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a pontado representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.	92
Figura 7.26 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][Prop], realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min ⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C, onde (a) representa os eventos térmicos do primeiro ciclo e (b) os eventos térmicos do segundo, terceiro e quarto ciclos, onde que os valores apresentados correspondem ao terceiro ciclo. Em (b) a linha a tracejado mais curto representa o segundo ciclo, a linha a cheio o terceiro ciclo e a linha a tracejado o quarto ciclo.	93
Figura 7.27 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][Hex], realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min ⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C, onde (a) representa os eventos térmicos do primeiro ciclo e (b) os eventos térmicos do segundo, terceiro e quarto ciclos, onde que os valores apresentados correspondem ao terceiro ciclo. Em (b) a linha a tracejado mais curto o segundo ciclo, a linha a cheio o terceiro ciclo e a linha a tracejado o quarto ciclo.	94
Figura 7.28 - Determinação da energia de ativação através da linearização da equação de Arrhenius adaptada à viscosidade para os LIs baseados no catião benzetónio.	95
Figura 7.29 - Curva de TGA e DTGA para a celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.	97
Figura 7.30 - Curva de TGA e fluxo de calor para a celulose obtidas utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.	97

Figura 7.31 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][AcO] com 1 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.....	98
Figura 7.32 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][AcO] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.....	98
Figura 7.33 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][Prop] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.....	99
Figura 7.34 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][Hex] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.....	99
Figura 7.35 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][AcO] com 1 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.....	100
Figura 7.36 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][AcO] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.....	100
Figura 7.37 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][Prop] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.....	101
Figura 7.38 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][Hex] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min ⁻¹ , e uma velocidade de aquecimento de 10°C min ⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.....	101
Figura 7.39 - Termograma obtido através da análise por DSC da celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min ⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C. A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.	102
Figura 7.40 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][AcO] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento/arrefecimento de 10°C min ⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C, onde a temperatura de transição vítrea (T _g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.	102
Figura 7.41 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][Prop] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min ⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C, onde a temperatura de transição vítrea (T _g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.	103

Figura 7.42 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][Hex] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C . A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.	103
Figura 7.43 - Termograma obtido através da análise por DSC, do [DDA][AcO] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C . A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.	104
Figura 7.44 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][Prop] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C . A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.	104
Figura 7.45 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da tensão de corte (Pa) para o [BE][AcO] com 1 %p/p de celulose, a 25°C . A zona de viscoelasticidade linear varia entre 0.01 e 0.4 Pa.	105
Figura 7.46 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da tensão de corte (Pa) para o [BE][AcO] com 4 %p/p de celulose, a 25°C . A zona de viscoelasticidade linear varia entre 0.01 e 0.8 Pa.	105
Figura 7.47 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da tensão de corte (Pa) para o [BE][Prop] com 4 %p/p de celulose, a 25°C . A zona de viscoelasticidade linear varia entre 0.01 e 0.5 Pa.	106
Figura 7.48 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da tensão de corte (Pa) para o [BE][Hex] com 4 %p/p de celulose, a 25°C . A zona de viscoelasticidade linear varia entre 0.01 e 0.4 Pa.	106
Figura 7.49 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da tensão de corte (Pa) para o [DDA][AcO] com 4 %p/p de celulose, a 25°C . A zona de viscoelasticidade linear varia entre 10 e 100 Pa.	107

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Comparação das principais propriedades entre solventes orgânicos tradicionalmente utilizados e LIs	2
Tabela 1.2 - Dissolução da celulose em diferentes LIs.	10
Tabela 1.3 - Dissolução da quitina em diferentes LIs.....	13
Tabela 4.1 - Temperatura inicial onde ocorre 5% da perda de massa inicial ($T_{5\%, \text{ inicial}}$) e a temperatura do ponto de inflexão (T_{dec}) retirados a partir do TGA dos LIs sintetizados, bem como dos respetivos sais iniciais.	33
Tabela 4.2 - Valor da $T_{g\text{-mid}}$, determinados no terceiro ciclo de aquecimento para os LI baseados no catião benzetónio.	36
Tabela 4.3 - Temperaturas de transição vítrea ($T_{g\text{-mid}}$), cristalização fria (T_{cc}), cristalização (T_c) e fusão (T_m) dos LIs baseados no catião didecildimetilamónio.	40
Tabela 4.4 - Teor de água e valores de viscosidade obtidos a diferentes temperaturas (25°C, 50°C e 80°C) e à tensão de corte fixa de 20 Pa, e de energia de ativação para os LIs baseado do catião benzetónio.	45
Tabela 4.5 - Resumo das condições experimentais testadas para a dissolução de 4 %p/p de celulose nos LIs.....	48
Tabela 4.6 - Estruturas poliméricas obtidas para LIs baseados no catião benzetónio consoante a percentagem de celulose.	49
Tabela 4.7 - Estruturas poliméricas obtidas para LIs baseados no catião didecildimetilamónio consoante a percentagem de celulose.	50
Tabela 4.8 - Temperatura inicial onde ocorre 5% da perda de massa inicial ($T_{5\%, \text{ inicial}}$) e temperatura do ponto de inflexão (T_{dec}) das estruturas poliméricas obtidas a partir do TGA. ...	57

Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Significado
APIs	Do inglês “ <i>Active Pharmaceutical Ingredients</i> ”
API – ILs	Do inglês “ <i>Active Pharmaceutical Ingredients – Ionic Liquids</i> ”
[BE][AcO]	Acetato de Benzetônio
[BE][Prop]	Propionato de Benzetônio
[BE][Hex]	Hexanoato de Benzetônio
[BE]OH	Hidróxido de Benzetônio
CGC	Complexo Quitina - Glucanos
[DDA][AcO]	Acetato de Didecildimetilamônio
[DDA][Prop]	Propionato de Didecildimetilamônio
[DDA][Hex]	Hexanoato de Didecildimetilamônio
[DDA]OH	Hidróxido de Didecildimetilamônio
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
FTIR – ATR	Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada
LIs	Líquidos iônicos
n.a.	Não especificado pelos autores
PIL-IL	Do inglês “ <i>Poly(Ionic Liquid) with free Ionic Liquid</i> ”
ppm	Parte por milhão
R	Constante dos gases perfeitos ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotações por minuto
RTILs	Do inglês “ <i>Room Temperature Ionic Liquids</i> ”

(continuação na página seguinte)

Abreviatura**Significado**

SEM

Microscopia Eletrônica de Varrimento

SILMs

Do inglês “*Supported Ionic Liquid Membranes*”

TGA

Termogravimetria

TSIL

Do inglês “*Task Specific Ionic Liquids*” ^1H

Protão

 ^{13}C

Carbono

Lista de Variáveis

Variável	Significado	Unidades
E_a	Energia de Ativação	kJ mol^{-1}
G'	Componente elástica	Pa
G''	Componente viscosa	Pa
pKa	Constante de dissociação do ácido	-
r^2	Coeficiente de correlação	-
$T_{g\text{-mid}}$	Temperatura de transição vítrea	$^{\circ}\text{C}$
T_m	Temperatura de fusão	$^{\circ}\text{C}$
T_c	Temperatura de cristalização	$^{\circ}\text{C}$
T_{cc}	Temperatura de cristalização fria	$^{\circ}\text{C}$
%p/p	Percentagem de peso	%

Letras Gregas

Letra	Significado	Unidades
η	Viscosidade	Pa.s
γ	Taxa de Corte	s ⁻¹
σ	Tensão de Corte	Pa
$\tilde{\nu}$	Número de onda	cm ⁻¹
δ	Desvio químico	ppm

1. Introdução teórica

1.1. Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos constituídos apenas por íons, geralmente por cátions orgânicos grandes e assimétricos e por aniões de menores dimensões, que podem ser orgânicos ou inorgânicos [1, 2]. Convencionalmente, os sais orgânicos são considerados LIs quando apresentam um ponto de fusão inferior a 100°C, e podem ser, inclusive, líquidos à temperatura ambiente (designado, em inglês, por “*Room Temperature Ionic Liquids*” – RTILs) [3].

Uma das razões para o elevado interesse nos LIs baseia-se nas suas propriedades peculiares, como a elevada estabilidade térmica e química, elevada condutividade iônica, ampla janela eletroquímica, baixa pressão de vapor (quase inexistente) e capacidade para a dissolução de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, incluindo biopolímeros como a celulose, quitina, quitosano, lignina, alginato e o complexo quitina-glucanos (CGC) [3–6].

As propriedades dos LIs são determinadas pela sua estrutura e pelas interações entre o cátion e o anião, uma vez que é a assimetria estrutural entre o cátion e o anião que lhes confere determinadas características [2]. A assimetria do cátion e as dimensões dos íons pode ter uma grande contribuição, por exemplo, na redução do ponto de fusão quando comparados com os sais de partida [7]. Com base na sua solubilidade em água, que geralmente é conferida pelo anião, os LIs podem ser classificados como hidrofóbicos (insolúveis em água) caso tenham, na sua estrutura, aniões hidrofóbicos como o hexafluorofosfato (PF_6^-) ou o trifluorometanossulfonimida (NTf_2^-) ou hidrofílicos (solúveis em água) caso tenham, na sua estrutura aniões hidrofílicos como o cloreto (Cl^-) ou o iodeto (I^-) [7]. Porém, o cátion também pode afetar a solubilidade do LI em água, isto é, considerando LIs com o mesmo anião, a hidrofobicidade final do LI irá depender do tipo estrutura do cátion e, por exemplo, se o cátion tiver cadeias alquílicas longas, o LI tenderá a ser mais hidrofóbico.

É possível efetuar uma grande variedade de combinações entre cátions e aniões, sendo possível formar mais de 10^{18} LIs diferentes [5, 8–10]. Assim e através da escolha minuciosa dos pares cátion/anião, é possível obter LIs com propriedades específicas de forma a satisfazer as necessidades requeridas para cada aplicação [3, 11].

Inicialmente, os LIs foram reconhecidos como “solventes verdes” e surgiram como alternativa aos solventes orgânicos tradicionalmente utilizados, uma vez que estes são não inflamáveis e considerados não voláteis [4, 12].

A comparação entre as principais propriedades dos solventes orgânicos convencionais com as dos LIs encontra-se descrita na Tabela 1.1 [13].

Tabela 1.1 - Comparação das principais propriedades entre solventes orgânicos tradicionalmente utilizados e LIs [Adaptado de [13]].

Propriedade	Solventes Orgânicos	Líquidos Iônicos
Número de solventes	> 1 000	> 1 000 000
Aplicabilidade	Função única	Multifunção
Inflamabilidade	Normalmente inflamável	Normalmente não inflamável
Possibilidade de ajustar as propriedades	Gama limitada	Gama ilimitada
Custo	Normalmente barato	2 – 100 vezes o custo de solventes orgânicos
Viscosidade (cP)	0.2 – 100	22 – 40 000
Densidade (g cm ⁻³)	0.6 – 1.7	0.8 – 3.3

Síntese e purificação dos LIs

Os LIs podem ser sintetizados, de modo geral, através de duas etapas: a formação do catião desejado, através de uma reação de quaternização de uma base orgânica e, posteriormente, uma reação de troca iônica de modo a formar o LI pretendido [14]. Contudo, quando o catião desejado se encontra disponível comercialmente na forma de sal, geralmente na forma de um halogeneto, é apenas necessário a reação de troca iônica, que pode ser efetuada por diferentes métodos: *i*) tratamento direto de sais de halogeneto com ácidos de Lewis (principalmente com o AlCl_3), *ii*) simples troca iônica ou *iii*) reação ácido-base [14, 15].

No primeiro método, o ácido de Lewis é simplesmente misturado com o sal halogeneto, formando um LI. Geralmente, esta reação é bastante exotérmica e, embora os sais sejam termicamente estáveis, a acumulação de calor pode resultar na decomposição do LI [14].

O segundo método consiste numa troca iônica e pode ser realizado por duas estratégias distintas, dependendo da solubilidade do LI em água: *i*) troca iônica com ácidos livres ou metais do grupo 1/ sais de amónio ou *ii*) troca iônica usando sais de prata [15]. Na Figura 1.1 está representado, esquematicamente, o método de troca iônica.

O método da troca iônica com ácidos livres ou metais do grupo 1/ sais de amónio é o mais comum para a síntese de LIs imiscíveis em água. Caso a reação seja realizada em água, os LIs formados precipitam ou formam uma segunda fase em água, sendo isolados através de uma filtração ou separação líquido-líquido, respetivamente [15]. Uma vez que os sais inorgânicos formados permanecem maioritariamente na fase aquosa é necessário realizar várias lavagens

com água de modo a remover quaisquer vestígios presentes nos LIs. No entanto, a síntese de LIs miscíveis em água pode ser um processo desafiante, visto que a separação dos sais desejados dos sais inorgânicos obtidos como subprodutos pode não ser totalmente eficiente. Uma alternativa é a utilização de sais de prata solúveis em água (como o nitrato de prata - $\text{Ag}[\text{NO}_3]$ ou o tetrafluoroborato de prata - $\text{Ag}[\text{BF}_4]$) contendo na sua constituição o anião desejado e, ao realizar a troca iónica, ocorre a precipitação dos sais inorgânicos na forma de AgX . Deste modo, o LI é obtido através da evaporação da água após a filtração do precipitado. No entanto, é uma metodologia muito cara para processos à escala industrial e, além disso, pequenos vestígios de sais de prata podem permanecer no LI, influenciando assim a sua pureza ^[14 – 16].

A troca iónica é bastante fácil de preparar, porém apresenta alguns inconvenientes como, por exemplo, a purificação do LI ^[17]. Apesar de se conseguir eliminar os compostos indesejáveis (sais inorgânicos), a obtenção de LIs com elevado grau de pureza continua a ser um desafio, uma vez que pode haver contaminação com pequenas quantidades de sais inorgânicos ou presença de alguma quantidade de água ^[15]. Para se conseguir remover, de uma forma eficaz a água, é necessário submeter o LI a temperaturas elevadas e a condições de pressão reduzida. Deste modo, a presença de impurezas pode ser extremamente prejudicial para o desempenho dos LIs, afetando as suas propriedades físicas e químicas ^[16].

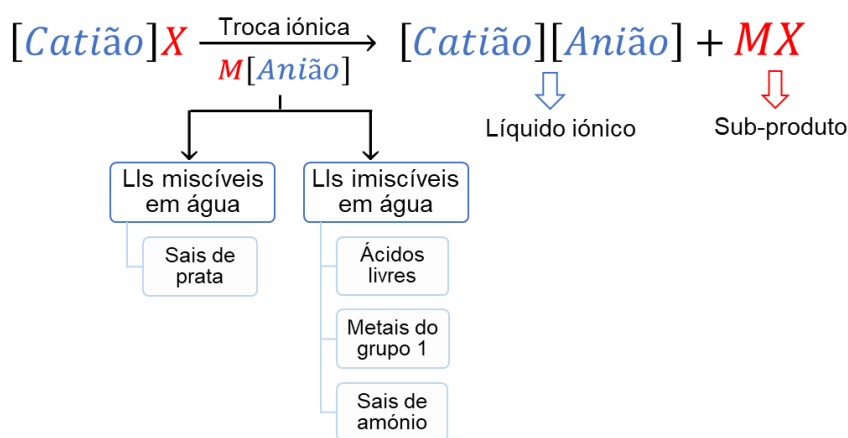


Figura 1.1 - Procedimento geral para a síntese de LIs pelo método de troca iónica ^{[Adaptado de [15, 16]]}.

O terceiro método para a síntese de LIs é o método da reação ácido-base que pode evitar o problema da formação de sais inorgânicos (subprodutos), sendo um procedimento bastante simples. Este método resulta bem com aminas terciárias, com ácidos halogenados e alguns ácidos orgânicos. Porém, quando o catião desejado não está comercialmente disponível na sua forma ácida ou básica, é possível convertê-lo através de resinas de troca iónica, realizando, de seguida, a reação ácido-base pretendida ^[17].

As resinas de troca iônica são estruturas poliméricas insolúveis que contêm iões capazes de permutar com os iões do meio envolvente, em quantidade equimolar ^[18]. Existem dois tipos de resinas: resinas de troca catiónica e aniônica ^[18]. Podem ser classificadas como fortemente ácidas ou básicas e fracamente ácidas ou básicas.

As resinas podem ser utilizadas por dois métodos distintos: em descontínuo (do inglês, *batch*) ou em contínuo (método da coluna) e, em ambos os casos, após a sua utilização, a resina pode ser regenerada com uma base (por exemplo, NaOH ^[19]) caso seja uma resina aniônica na forma OH⁻, ou com um ácido (por exemplo, HCl ^[20]), caso seja uma resina catiónica na forma H⁺, de modo a ser possível a sua reutilização.

No primeiro método, a resina é agitada com a solução que contém o sal de partida dissolvido, durante um determinado período de tempo, sendo posteriormente filtrada, lavada com o solvente e seguidamente, a solução filtrada é usada na reação ácido-base ^[21]. No segundo método, a solução do sal de partida passa por uma coluna compactada com a resina com um determinado caudal ^[16]. A reação de troca iônica será bem-sucedida se a resina apresentar maior afinidade pelo contra-ião do sal de partida em comparação com o ião presente na resina.

Gerações dos LIs

Apesar de, só nas últimas décadas, o interesse nos LIs ter aumentado substancialmente, sabe-se que existem registos de sais orgânicos com baixo ponto de fusão que se enquadram na definição de LI, desde o início do século XX. Em 1914, foi descrita, por Paul Walden, a primeira síntese de um LI, o nitrato de etilamónio ([EtNH₃][NO₃]), cujo ponto de fusão é de 12.5°C ^[22, 23]. Este sal orgânico foi sintetizado através de uma reação de neutralização (ácido-base) entre o ácido nítrico e uma solução aquosa de etilamina e, obtido após a remoção do solvente por destilação ^[24].

Inicialmente, os LIs dependendo da sua estrutura foram divididos em três gerações distintas ^[9, 23]. Os LIs da primeira geração resultam da mistura entre halogenetos de alumínio (geralmente o cloreto) com o sal halogeneto correspondente de um catião orgânico ^[25]. Estes LIs, denominados de haloaluminatos (do inglês "*haloaluminate LIs*"), têm sido utilizados como solventes e catalisadores em reações de química orgânica ^[23]. No entanto, os LIs desta geração reagem com água e, por essa razão, devem ser preparados e manuseados cuidadosamente sob condições adequadas ^[26].

Para ultrapassar esta dificuldade, foram desenvolvidos LIs baseados em aniões hidrofóbicos, surgindo então a segunda geração de LIs ^[25]. Estes LIs são estáveis ao ar e à água e, normalmente, são compostos por catiões orgânicos assimétricos (como o imidazólio e o piridínio) e por aniões hidrofóbicos (como hexafluorofosfato (PF₆⁻) e trifluorometanossulfonimida

(NTf₂⁻). São denominados de não-haloaluminatos (do inglês “*non-haloaluminate ILs*”) e podem ser preparados e armazenados com segurança fora de uma atmosfera inerte [26].

Finalmente, a terceira geração foi denominada de “*Task Specific Ionic Liquids*” (TSIL), em que o catião, o anião, ou ambos contêm uma determinada funcionalidade na sua estrutura, conferindo propriedades particulares ao LI formado [14, 15].

Posteriormente, a divisão dos LIs sofreu outra classificação [27]. Desta vez, tendo em conta as suas propriedades e aplicações finais. A Figura 1.2 ilustra a evolução das gerações de acordo com esta última classificação [2, 28].

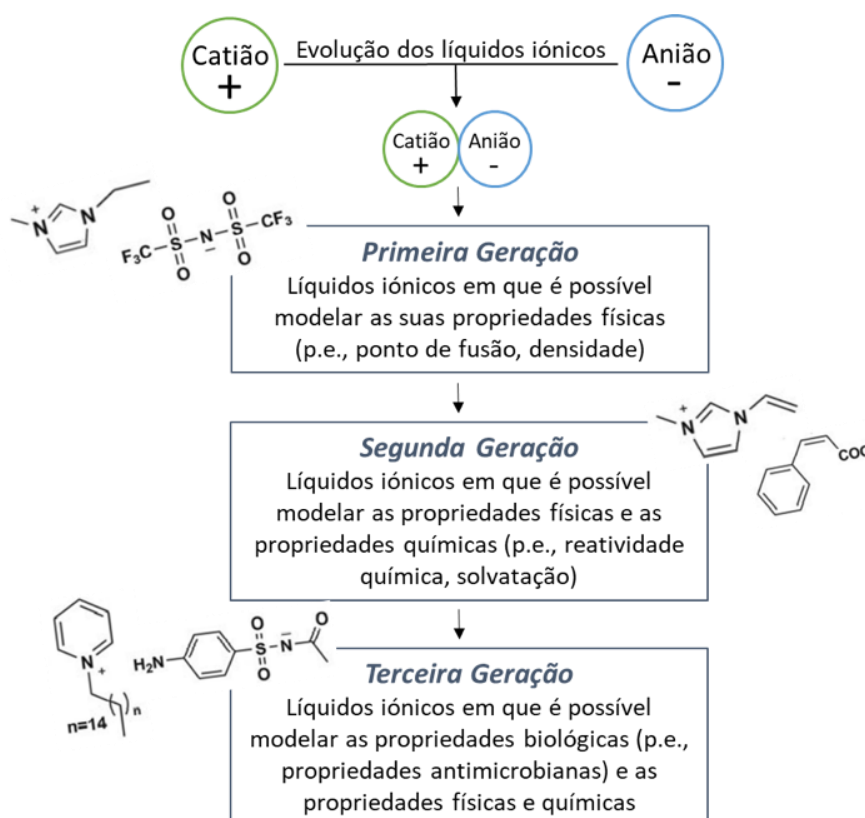


Figura 1.2 - Evolução dos LIs [Adaptado de [27]].

A primeira geração engloba os LIs nos quais as estruturas do catião e do anião foram escolhidas de modo a modelar as propriedades físicas do sal final, tais como ponto de fusão, densidade, viscosidade, estabilidade térmica, condutividade e pressão de vapor de acordo com a aplicação final [2, 3, 28].

A segunda geração de LIs combina as propriedades químicas, como janela eletroquímica, solvatação, reatividade química e densidade energética, com as suas propriedades físicas (p.e. ponto de fusão, viscosidade, entre outros) [2, 3, 28].

A terceira geração de LIs combina as propriedades biológicas com as propriedades físico-químicas, sendo que as primeiras englobam propriedades antimicrobianas, antibacterianas ou anti-inflamatórias. Os LIs desta geração são frequentemente utilizados para fins farmacêuticos e médicos, uma vez que utilizam fármacos na sua constituição (do inglês “*Active Pharmaceutical Ingredients*” - APIs) [3, 28].

Aplicações dos LIs

Devido às suas características, os LIs podem ser utilizados em diversas áreas científicas, como a química analítica, engenharia química, biotecnologia, assim como no desenvolvimento de novos materiais funcionais ou em aplicações farmacêuticas [29] (ver Figura 1.3).



Figura 1.3 - Exemplos de aplicações dos LIs [Adaptado de [30]].

Os LIs podem ser utilizados como solventes, substituindo os solventes tradicionais, em processos de polimerização [31], processos de separação e extração [32], como lubrificantes [33], electrólitos em dispositivos electrocrómicos [34], baterias e células solares [34]. São também utilizados nas áreas da biotecnologia e bioquímica, envolvendo processos de purificação de proteínas e isolamento de ácidos nucleicos [35] e são, igualmente, usados na dissolução de biomateriais [36, 37].

Na área da engenharia química, têm sido desenvolvidas membranas suportadas com LIs (do inglês, “*Supported Ionic Liquid Membranes*” – SILMs) e membranas PIL-IL (do inglês, “*Poly(Ionic Liquid) with free Ionic Liquid*”), para processos de separação e purificação de gases, em particular na purificação de correntes de biogás e captura de CO₂ [38 – 40].

Recentemente, os LIs têm sido aplicados na área farmacêutica, por exemplo, em processos que envolvam a liberação controlada de fármacos e, ultimamente, através do desenvolvimento de LIs que incorporam, na sua estrutura, fármacos, sendo conhecidos como API-ILs (do inglês, “*Active Pharmaceutical Ingredients – Ionic Liquids*”) [3, 41]. A utilização de LIs em aplicações biomédicas tem causado dúvidas em relação à sua toxicidade e biodegradabilidade. Porém, existe a possibilidade de preparar LIs com reduzida toxicidade, dependendo da seleção adequada de cátions e ânions não tóxicos e biocompatíveis [35].

A indústria farmacêutica tem desenvolvido fármacos na forma sólida (comprimidos, pastilhas ou pós), devido à sua pureza, estabilidade térmica, fácil manuseamento e reduzido custo de produção e armazenamento [3]. Todavia, existem problemas associados nomeadamente o polimorfismo, a baixa solubilidade em solventes aquosos e a biodisponibilidade [42], sendo que o polimorfismo se caracteriza como a tendência que o fármaco apresenta para cristalizar em diferentes formas, resultando na redução da sua atividade terapêutica [35] e a biodisponibilidade é definida como a fração de uma dose administrada de princípio ativo que é absorvida e fica disponível no local de ação [43]. A baixa solubilidade em água é um dos principais desafios durante o desenvolvimento de fármacos para administração via oral, que é uma das vias mais comuns de administração de medicamentos [44].

A produção de medicamentos na forma líquida pode evitar alguns dos problemas associados aos fármacos usados na forma sólida. Assim, os LIs que incorporem, na sua estrutura, fármacos (API-ILs), surgiram como sendo uma possível solução a este problema [1]. Para a sua síntese, o ião com atividade biológica é combinado com um contra-ião de maneira a originar o LI, sendo que as suas propriedades físicas, químicas e biológicas podem ser otimizadas através da combinação adequada dos iões [1].

Após a síntese dos API-ILs, devem ser garantidos alguns parâmetros importantes, como a elevada pureza do produto final, a permanência das propriedades farmacêuticas do fármaco inicial, a biocompatibilidade e a reduzida toxicidade.

1.2. Biopolímeros

Nas últimas décadas, o interesse no uso de materiais sustentáveis tem vindo a aumentar, não só por serem de natureza renovável e, portanto, uma alternativa aos combustíveis fósseis, como também pelo facto de apresentarem um custo relativamente baixo [45].

Os biopolímeros, incluindo polissacáridos, proteínas e poliamidas, são polímeros produzidos a partir de fontes naturais. Devido às suas propriedades, como biocompatibilidade e biodegradabilidade, são bastante utilizados em diferentes áreas da medicina, como a engenharia de tecidos, sistemas de libertação controlada de fármacos e biossensores [46].

Os polissacáridos representam a maior fonte renovável de biomateriais da Terra [47], são considerados não-tóxicos e obtidos por fontes renováveis, tendo, por isso, um grande interesse comercial [48]. Contudo, alguns são insolúveis em água e em solventes orgânicos mais comuns, como o etanol, metanol, acetona, hexano, entre outros.

Dado o grande interesse no uso de polímeros naturais, nesta dissertação de mestrado serão utilizados LIs para dissolução dos biopolímeros celulose e quitina.

Celulose

A celulose é o polissacárido natural mais abundante da Terra [49]. Foi descoberta, em 1838, por A. Payen e é considerada uma fonte quase inesgotável, uma vez que é o principal componente estrutural das paredes celulares das plantas e de algumas algas marinhas [50]. A celulose (Figura 1.4) é um polímero linear hidrofílico, formado por unidades repetitivas de *D*-glucose, que estão ligadas entre si por ligações β (1 \rightarrow 4) – glicosídicas [51, 52].

A celulose tornou-se um dos biomateriais mais testados para aplicações biomédicas, nomeadamente, no tratamento de feridas, regeneração de tecidos ou administração controlada de fármacos, devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade e propriedades antimicrobianas [53].

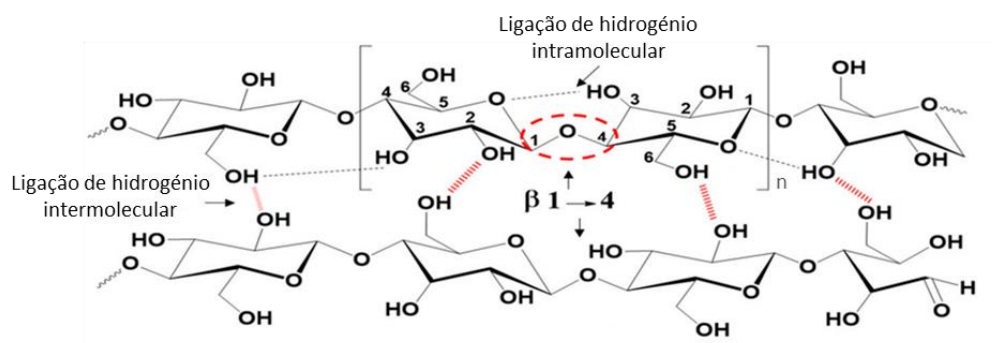


Figura 1.4 - Representação esquemática da estrutura molecular da celulose [Adaptada de [54]].

As ligações de hidrogénio intra- e inter-moleculares, que são a razão da estabilidade da celulose, também têm sido o principal problema para a sua dissolução tanto em água como na maioria dos solventes orgânicos convencionais [55]. As ligações de hidrogénio intramoleculares estão relacionadas com a rigidez da celulose e as ligações intermoleculares com a cristalinidade e morfologia [56].

No entanto, existem misturas de solventes capazes de dissolver a celulose, como *N*-dimetilacetamida/ Cloreto de lítio (DMAc/LiCl), dimetilformamida/ tetróxido de nitrogénio (DMF/ N₂O₄), dimetilsulfóxido/ fluoreto de tetrabutílamónio (DMSO/ TBAF) e soluções aquosas de hidróxido de sódio e ureia [57]. Contudo, apresentam desvantagens como a necessidade de etapas de pré-tratamento, alta toxicidade e volatilidade, e elevado custo [52, 58].

Neste contexto, os LIs têm sido explorados como solventes alternativos com capacidade de dissolver a celulose (ver Tabela 1.2). Com base nos estudos realizados, verificou-se que ocorria a dissolução da celulose quando o LI era pouco viscoso e constituído por aniões capazes de quebrar as pontes de hidrogénio (por exemplo, o anião acetato). Inicialmente, os LIs baseados em amónios quaternários não eram eficazes na dissolução da celulose, contudo e, após combinação com aniões carboxilatos (como o acetato) tornaram-se capazes de dissolver a celulose [52, 59]. Em suma, diferentes estudos sugerem que, de modo geral, o anião apresenta uma função mais relevante no processo de dissolução da celulose do que o catião, uma vez que forma pontes de hidrogénio com a celulose [52].

Adicionalmente, foi proposto o mecanismo de dissolução da celulose em LIs (ver Figura 1.5), onde se comprovou a formação de interações entre os grupos hidroxilos (OH) da celulose e os iões presente no LI. Verificou-se que os aniões formavam interações com o átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo (OH), enquanto os catiões associavam-se com maior facilidade aos átomos de oxigénio [59]. Com a interação entre os grupos hidroxilos da celulose e os iões dos LIs, os átomos de hidrogénio e de oxigénio dos grupos OH são separados, causando a abertura das ligações de hidrogénio entre as cadeias da celulose, resultando na dissolução gradual da celulose [56].

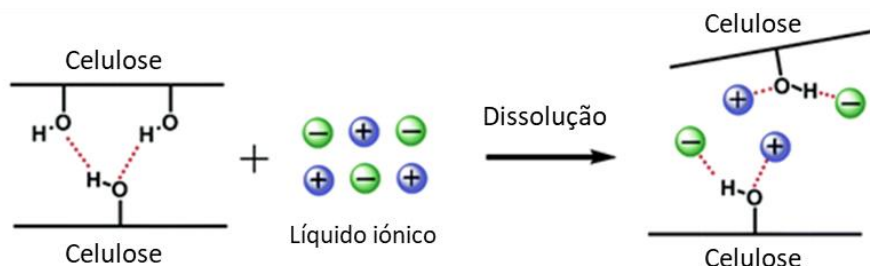


Figura 1.5 - Mecanismo de dissolução da celulose em LIs [Adaptado de [59]].

Foi ainda descrito na literatura que os LIs baseados nos catiões piridínio e imidazólio são bons solventes para a dissolução da celulose [58]. Devido ao carácter aromático dos catiões e por apresentarem forte polaridade, os LIs constituídos por estes catiões apresentam boa capacidade para dissolver a celulose [52, 58]. Os aniões cloreto (Cl⁻) e acetato (AcO⁻) são os mais eficientes na dissolução da celulose, uma vez que conseguem romper as ligações de hidrogénio dos hidroxilos da celulose, devido essencialmente à sua basicidade [60]. Além disso, existem outros fatores que influenciam a solubilidade da celulose em LIs como o grau de polimerização (DP) da celulose, que é definido como o número de unidades de *D*-glucose repetidas no biopolímero [58] e as condições experimentais como temperatura, tempo de dissolução, concentração, como descrito na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Dissolução da celulose em diferentes LIs.

Líquido iónico	Condições experimentais	Solubilidade
Cloreto de 3-metil- <i>N</i> -butilpiridínio - [MNBuPy]Cl	105°C, n.a	Solúvel (12 %p/p) [50]
Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio - [C ₄ mim]Cl	100 °C, n.a	Solúvel (10 %p/p) [61]
Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio - [C ₄ mim]Cl	70 °C, n.a	Solúvel (3 %p/p) [61]
Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio - [C ₄ mim]Br	100°C, 15 min – 1h	Solúvel (2–3 %p/p) [62]
Cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio - [C ₆ mim]Cl	100 °C, 2h	Solúvel (6.5 %p/p) [58]
Brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio - [C ₆ mim]Br	100 °C, 15 min – 1h	Solúvel (1–2 %p/p) [62]
Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio - [C ₄ mim][AcO]	70°C, n.a.	Solúvel (15.5 %p/p)[63]
Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio - [C ₂ mim]Cl	90°C, n.a	Solúvel (5 %p/p) [50]
Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio - [C ₂ mim][AcO]	90°C, n.a	Solúvel (16 %p/p) [50]
Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio - [C ₄ mim][BF ₄]	Micro-ondas, pulsos de 3-5s (potência máxima)	Insolúvel [61]
Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio - [C ₄ mim][PF ₆]	Micro-ondas, pulsos de 3-5s (potência máxima)	Insolúvel [61]

n.a.- não especificado pelos autores

Quitina

A quitina, poli (β -(1 \rightarrow 4)-*N*-acetil-*D*-glucosamina) é um polissacárido natural identificado pela primeira vez em 1884. Este polímero natural é o segundo mais abundante após a celulose e encontra-se, principalmente, no exosqueleto dos crustáceos (por exemplo, caranguejos e camarões) e nas paredes celulares de fungos e leveduras (por exemplo, *Saccharomyces cerevisiae*) [64, 65].

A quitina apresenta um enorme potencial na área da biomedicina, devido às suas propriedades tais como biocompatibilidade, não toxicidade, biodegradabilidade, ao seu potencial para a cicatrização de feridas e queimaduras e é, também, utilizada na engenharia de tecidos [66]. A presença do grupo amina confere-lhe vantagem, pois proporciona propriedades biológicas como anti-tumoral e analgésica [67].

A quitina pode existir em 3 formas polimórficas diferentes (α , β , γ), sendo que a forma γ é uma variante da forma α . As suas formas polimórficas diferem no empacotamento e polaridade das cadeiras adjacentes [68]. As cadeiras da forma α , presente nos crustáceos, estão organizadas de forma anti-paralela. Este tipo de arranjo oferece mais estabilidade, rigidez e resistência à estrutura. A forma β , presente nos moluscos, possui cadeias paralelas e a forma γ , presente nos fungos, contém duas cadeias paralelas alternadas com uma cadeia anti-paralela [69]. A estrutura molecular da quitina, bem com as suas formas polimórficas estão apresentadas na Figura 1.6.

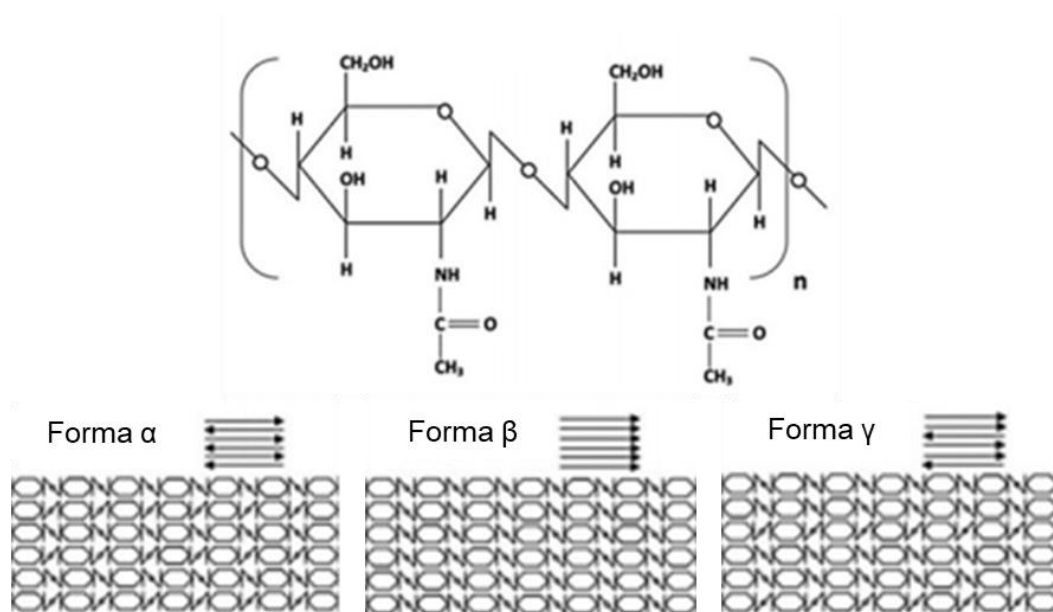


Figura 1.6 - Representação da estrutura molecular e das formas polimórficas da quitina [Adaptado de [70]].

À semelhança da celulose, a quitina é formada por ligações de hidrogénio inter- e intramoleculares entre as cadeias poliméricas muito fortes, o que dificulta a sua solubilidade em água e na grande maioria dos solventes orgânicos biocompatíveis. Além disso, o grupo acetamida presente na unidade de repetição da quitina fortalece a ligação de hidrogénio entre as cadeias adjacentes, fazendo com que a estrutura da quitina seja mais complexa do que a celulose [68, 69].

No entanto, semelhante à celulose, também é possível dissolver a quitina em misturas de solventes como *N*-dimetilacetamida/ cloreto de lítio (DMAc/LiCl), soluções aquosas de hidróxido de sódio e ureia, alguns ácidos fortes e solventes fluorados [71]. No entanto, estes solventes não são os indicados para utilização na área da biomedicina, uma vez que são considerados tóxicos e/ ou corrosivos.

Tal como para a celulose, os LIs surgiram como solventes alternativos na dissolução da quitina. As condições de dissolução, a estrutura do LI, as propriedades e a origem da quitina são factores que afetam a capacidade dos LIs para dissolver a quitina. A quitina na forma α (presente nos crustáceos) é formada por fortes ligações de hidrogénio intermoleculares, o que dificulta a sua dissolução. Em contrapartida, a quitina na forma β (presente nos moluscos), por possuir cadeias paralelas, é formada por ligações de hidrogénio intermoleculares mais fracas e, por isso, a sua dissolução é mais fácil, quando comparada com a quitina na forma α [72]. É descrito ainda na literatura que os LIs constituídos pelo catião imidazólio e pelos aniões cloreto, brometo e acetato são capazes de dissolver a quitina (ver Tabela 1.3). Para além disso, sabe-se que a dissolução da quitina em LIs ocorre a temperaturas altas (entre os 80°C e 110°C) [72].

Tabela 1.3 - Dissolução da quitina em diferentes LIs.

Líquido iônico	Condições experimentais	Solubilidade
Brometo de 1-alil-3-metilimidazólio - [Amim]Br	100 °C, 48h	Solúvel (4.8 %p/p) ^[73]
Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio - [C ₄ mim][AcO]	100 – 130 °C, 2 – 5h	Solúvel (6 – 7 %p/p) ^{a [66]}
Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio - [C ₄ mim][AcO]	100 °C, 24h	Solúvel (7 %p/p) ^{b [66]}
Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio - [C ₄ mim][Cl]	110 °C, 5h	Solúvel (10 %p/p) ^[74]
Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio - [C ₂ mim][AcO]	105 °C, 24 – 48h	Solúvel (9 %p/p) ^[66]
Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio - [C ₂ mim]Cl	105 °C, 24 – 48h	Solúvel (< 5 %p/p) ^{c [66]}
Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio - [C ₄ mim][PF ₆]	100 °C, 1 h	Insolúvel ^[66]
Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio - [C ₄ mim][BF ₄]	100 °C, 1 h	Insolúvel ^[66]

a – Quitina na forma α b – Quitina na forma β

c – não foi possível determinar o valor exato

2. Motivação e Objetivo

Nos últimos anos, o interesse no uso de materiais de origem renovável e sustentável a fim de substituir os materiais de origem fóssil e, deste modo, diminuir o impacto negativo que estes causam, tem vindo a aumentar. Devido à sua abundância, natureza renovável e baixo custo foram feitos avanços significativos na utilização de biopolímeros. O facto de serem não tóxicos, biocompatíveis, biodegradáveis e apresentarem propriedades antimicrobianas, torna-os bastante atrativos em aplicações biomédicas. Porém, a utilização dos biopolímeros na área da biomedicina está limitada devido à sua baixa solubilidade em água e na grande maioria dos solventes orgânicos biocompatíveis, sendo apenas solúveis em solventes tóxicos e/ou corrosivos.

Uma possível alternativa para solucionar este problema é a utilização de líquidos iónicos (LIs) como solvente no processo de dissolução dos biopolímeros. Os LIs são sais orgânicos com um baixo ponto de fusão e, tornaram-se um tópico de investigação interessante devido às suas propriedades peculiares, como a elevada estabilidade térmica e química e a capacidade de dissolver biopolímeros. Devido às suas propriedades, diferentes estudos têm vindo a ser reportados em que se explora a potencialidade dos LIs como solventes para a dissolução de diferentes biopolímeros, como mencionado anteriormente ^[75].

Mais recentemente, foi desenvolvido no nosso grupo uma linha de investigação que consiste na dissolução de biopolímeros, nomeadamente o CGC, usando LIs biocompatíveis, e posteriormente, o desenvolvimento de estruturas poliméricas em forma de filme ou gel, possibilitando assim uma potencial utilização em aplicações biomédicas. Os LIs explorados tiveram como base o catião colina e combinou-se com aniões carboxilato, especificamente o acetato, propionato e o hexanoato. De modo global, verificou-se que foi possível dissolver o CGC, numa concentração máxima de 5 % (p/p) e obtiveram-se diferentes estruturas poliméricas na forma de filme ou gel, dependendo da composição do CGC utilizado ^[6]. Além disso, verificou-se que parte do LI permaneceu na estrutura polimérica mesmo depois do processo de inversão de fase em água cujo objetivo é a remoção do LI ^[6].

Nesta sequência e valorizando o facto de parte do LI permanecer na estrutura polimérica, a utilização de LIs contendo na sua estrutura aniões capazes de quebrar ligações de hidrogénio, mas apresentando também propriedades biológicas (por exemplo, propriedades antimicrobianas) abriu uma nova perspetiva nesta linha de investigação. Deste modo, os LIs apresentam uma dupla funcionalidade, por um lado como solventes com a capacidade de dissolver biopolímeros mas também para desempenhar um papel ativo na libertação de fármacos, por exemplo através da pele. Desta forma, pretende-se abrir uma nova perspetiva

sobre a utilização de LIs não apenas como solventes capazes de dissolver os biopolímeros como também para desempenhar um papel ativo na administração de fármacos através da pele.

Neste contexto, esta dissertação de mestrado tem como principal objetivo o desenvolvimento de estruturas poliméricas, na forma de géis ou filmes, tendo como base a dissolução de biopolímeros, nomeadamente a celulose microcristalina e a quitina em LIs que apresentem propriedades biológicas. Para alcançar este objetivo, foi necessário proceder às seguintes tarefas: (1) síntese e caracterização de LIs, (2) estudos de dissolução dos biopolímeros e por fim (3) desenvolvimento e caracterização das estruturas poliméricas. É de salientar que esta tese de mestrado foi desenvolvida no âmbito do projeto “Desenvolvimento de biomateriais usando LIs para libertação de fármacos através da pele” (InnovIL4SkinDrug) financiado por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) (PTDC/CTM-CTM/29869/2017).

Numa primeira fase, foi feita a síntese e caracterização de LIs inovadores e biocompatíveis com dupla funcionalidade, i.e. com a capacidade de dissolver biopolímeros e que apresentem propriedades biológicas. Os LIs sintetizados são baseados em catiões com propriedades antimicrobianas e antibacterianas, nomeadamente o benzetónio e didecildimetilamónio, e aniões carboxilatos que apresentam capacidade para quebrar as fortes ligações de hidrogénio presentes nos grupos hidroxilo dos biopolímeros. Assim, os aniões selecionados foram o acetato, propionato e hexanoato. Por seu lado, os biopolímeros testados foram a celulose microcristalina e a quitina, devido às suas propriedades de biocompatibilidade e biodegradabilidade, e porque já tinham sido reportados na literatura trabalhos de dissolução usando LIs “convencionais” [50, 66].

Todos os LIs preparados foram analisados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) para confirmar a sua estrutura, por termogravimetria (TGA) e por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) de modo a obter informações sobre as propriedades térmicas. Além disso, determinou-se também o teor de água e realizaram-se medidas de viscosidade através de ensaios de reologia.

Numa segunda fase, foram feitos ensaios de dissolução com os LIs preparados e os biopolímeros escolhidos, no qual foi possível fazer um varrimento das melhores condições experimentais para otimização da dissolução, para posterior preparação de estruturas poliméricas através do processo de inversão de fase.

As estruturas poliméricas foram caracterizadas por FTIR, de modo a verificar a sua composição, por TGA e DSC de forma a obter informações relativas às suas propriedades térmicas. Para as estruturas poliméricas que formaram gel realizaram-se ensaios de reologia de modo a caracterizar o seu comportamento como gel fraco ou gel forte e, para as estruturas que formaram filme realizou-se microscopia eletrónica de varrimento (SEM) de modo a analisar a sua morfologia.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Os reagentes utilizados para a síntese dos LIs foram o **cloreto de benzetônio** ([BE]Cl) (TCl, > 95%), **brometo de didecildimetilamônio** ([DDA]Br) (Biosynth Carbosynth, 99%), **ácido acético** (C₂H₄O₂) (Honeywell, ≥ 99.9%), **ácido propiónico** (C₃H₆O₂) (Merck, ≥ 99%), **ácido hexanóico** (C₆H₁₂O₂) (Merck, ≥ 98%), **metanol** (MeOH) (Honeywell, ≥ 99.9%) e a **resina Amberlyst A-26 (OH)** (Sigma-Aldrich, com capacidade de troca ≥ 0.8 eq./L).

Os biopolímeros utilizados foram a **celulose microcristalina** (Sigma-Aldrich, 20µm, S3504) e a **quitina** (Altakitin, RM7311004-1).

3.2. Métodos

3.2.1. Síntese dos LIs

Os LIs foram sintetizados em duas etapas distintas:

(1) utilizou-se uma resina de troca aniônica (na forma OH⁻) para trocar os halogenetos (cloreto (Cl⁻) ou brometo (Br⁻)) presentes no sal inicial, pelos hidróxidos (OH⁻) presentes na resina;

(2) reação ácido-base, proveniente da adição lenta de uma solução equimolar do ácido escolhido (ácido acético, propanóico e hexanóico) de modo a formar o LI desejado.

Síntese de LIs baseados no catião benzetônio

O cloreto de benzetônio ([BE]Cl) (50 g, 0.112 moles) foi dissolvido em metanol (ca. 25 mL) e, a esta solução, foi adicionada a resina *Amberlyst A-26 (OH)* (1.5 equivalentes). A mistura foi agitada, à temperatura ambiente, durante 1 hora. Posteriormente, a resina foi removida por filtração e o [BE]OH foi adicionado lentamente ao ácido acético, propiónico ou hexanóico (em proporções equimolares) previamente diluído em metanol e a solução foi agitada à temperatura ambiente durante 4 horas. Posteriormente, o metanol foi evaporado sob pressão reduzida utilizando um evaporador rotativo (R-210, Buchi, Suíça) e depois o LI foi seco numa linha de vácuo.

[BE][AcO] – Obteve-se um líquido viscoso amarelado com rendimento de ca. 98%. ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ = 7.59 – 7.57 (d, 2H), 7.54 – 7.47 (m, 3H), 7.27 – 7.25 (d, J = 8.04 Hz, 2H), 6.84 – 6.82 (d, J = 8.00 Hz, 2H), 4.65 (s, 2H), 4.11 (m, 2H), 3.99 (s, 2H), 3.82 (m, 2H, sobreposto com H₂O), 3.58 (m, 2H), 3.03 (s, 6H), 1.67 (s, 2H), 1.60 (s, 3H), 1.28 (s, 6H), 0.66 (s, 9H) ppm; ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ = 172.64, 155.95, 141.54, 133.15, 130.21, 128.83, 128.15, 126.92, 113.56, 68.84, 67.36, 66.56, 63.93, 62.53, 56.29, 49.71, 37.55, 31.98, 31.53, 25.37 ppm; FTIR – ATR: $\tilde{\nu}$ = 2953, 2875, 1565, 1512, 1245, 1130, 829, 765, 713 cm^{-1} ; $T_{\text{g-mid}}$ = - 14.48°C; $T_{5\% \text{ onset}}$ = 146.60°C, T_{decomp} = 163.64°C.

[BE][Prop] – Obteve-se um líquido viscoso amarelado com rendimento de ca. 98%. ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ = 7.59 – 7.57 (d, 2H) 7.54 – 7.47 (m, 3H), 7.26 – 7.24 (d, J = 7.92 Hz, 2H), 6.84 – 6.82 (d, J = 7.84 Hz, 2H), 4.65 (s, 2H), 4.11 (m, 2H), 3.99 (s, 2H), 3.82 (m, 2H), 3.58 (m, 2H, sobreposto com H₂O), 3.03 (s, 6H), 1.83 – 1.78 (m, 2H), 1.67 (s, 2H), 1.28 (s, 6H), 0.88 – 0.85 (t, J = 7.56 Hz, 3H), 0.66 (s, 9H) ppm; ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ = 175.89, 155.98, 141.56, 133.20, 130.23, 128.85, 128.19, 126.94, 113.58, 68.86, 67.38, 66.58, 63.96, 62.53, 56.31, 49.72, 37.57, 32.01, 31.53, 31.37, 11.44 ppm; FTIR – ATR: $\tilde{\nu}$ = 2952, 2871, 1563, 1511, 1243, 1131, 829, 763, 714 cm^{-1} ; $T_{\text{g-mid}}$ = - 14.69°C; $T_{5\% \text{ onset}}$ = 128.72°C, T_{decomp} = 163.20°C.

[BE][Hex] – Obteve-se um líquido viscoso amarelado com rendimento de ca. 100%. ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ = 7.60 – 7.58 (d, 2H) 7.50 – 7.46 (m, 3H), 7.26 - 7.24 (d, J = 7.96 Hz, 2H), 6.84 – 6.82 (d, J = 7.88 Hz, 2H), 4.66 (s, 2H), 4.11 (m, 2H), 3.99 (s, 2H), 3.82 (m, 2H), 3.59 (m, 2H, sobreposto com H₂O), 3.04 (s, 6H), 1.83 – 1.79 (t, J = 7.38 Hz, 2H), 1.67 (s, 2H), 1.42 – 1.35 (m, 2H), 1.28 (s, 6H), 1.24 – 1.15 (m, 4H), 0.84 – 0.81 (t, J = 6.72 Hz, 3H), 0.66 (s, 9H) ppm; ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ = 175.30, 155.98, 141.55, 133.20, 130.22, 128.83, 128.21, 126.93, 113.58, 68.85, 67.36, 66.58, 63.97, 62.51, 56.31, 49.70, 37.56, 32.00, 31.83, 31.55, 26.30, 22.24, 14.06 ppm; FTIR – ATR: $\tilde{\nu}$ = 2955, 2871, 1559, 1512, 1243, 1130, 828, 765, 712 cm^{-1} ; $T_{\text{g-mid}}$ = - 28.88 °C; $T_{5\% \text{ onset}}$ = 144.70°C, T_{decomp} = 167.95°C.

Síntese de LIs baseados no catião didecildimetilamónio

O brometo de didecildimetilamónio ([DDA]Br) (50g, 0.123 moles) foi dissolvido em metanol (ca. 30 mL) e, a esta solução, foi adicionada a resina *Amberlyst A-26* (OH) (1.5 equivalentes). A mistura foi agitada, à temperatura ambiente, durante 1 hora. Posteriormente, a resina foi removida por filtração e o [DDA]OH foi adicionado lentamente ao ácido acético, propiónico ou hexanóico (em proporções equimolares) previamente diluído em metanol e a solução ficou em agitação à temperatura ambiente durante 4 horas. Posteriormente, o metanol foi evaporado sob pressão reduzida utilizando um evaporador rotativo (R-210, Buchi, Suíça) e depois o LI foi seco numa linha de vácuo.

[DDA][AcO] – Obteve-se um líquido viscoso alaranjado com rendimento de ca. 99%. ^1H RMN (400.13 MHz, D_2O , 25°C) δ = 3.29 – 3.25 (m, 4H), 3.12 (s, 6H), 1.94 (s, 4H), 1.69 (s, 3H), 1.40 – 1.32 (d, 28H), 0.91 – 0.89 (m, 6H) ppm; ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO-d_6 , 25°C) δ = 180.08, 61.65, 52.07, 31.96, 29.57, 29.38, 29.12, 28.71, 25.54, 22.81, 22.61, 21.77, 13.80 ppm; FTIR – ATR: $\tilde{\nu}$ = 2923, 2855, 1577, 1467, 1391, 721 cm^{-1} ; $T_{g\text{-mid}}$ = - 63.28°C, T_c = - 35.04 °C, T_m = -31.74°C; $T_{5\% \text{ onset}}$ = 128.57 °C, T_{decomp} = 183.40 °C.

[DDA][Prop] – Obteve-se um líquido viscoso alaranjado com rendimento de ca. 92 %. ^1H RMN (400.13 MHz, D_2O , 25°C) δ = 3.28 – 3.24 (m, 4H), 3.12 (s, 6H), 2.24 – 2.18 (m, 2H), 1.69 (s, 4H), 1.39 – 1.32 (d, 28H), 1.08 – 1.05 (t, J = 7.60 Hz, 3H), 0.90 – 0.89 (m, 6H) ppm; ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO-d_6 , 25°C) δ = 183.17, 61.63, 31.97, 30.06, 29.59, 29.39, 29.14, 28.73, 25.55, 22.61, 21.78, 13.79, 9.94 ppm; FTIR – ATR: $\tilde{\nu}$ = 2924, 2854, 1569, 1466, 1396, 723 cm^{-1} ; $T_{g\text{-mid}}$ = - 69.13°C, T_{cc} = - 8.91°C, T_c = 27.77 °C; T_m = 38.48°C; $T_{5\% \text{ onset}}$ = 172.63 °C, T_{decomp} = 184.75 °C.

[DDA][Hex] – Obteve-se um líquido viscoso alaranjado com rendimento de ca. 99 %. ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO-d_6 , 25°C) δ = 3.25 – 3.21 (m, 4H), 3.00 (s, 6H), 1.78 – 1.75 (t, J = 7.38 Hz, 2H), 1.62 (s, 4H), 1.41 – 1.35 (m, 2H), 1.25 – 1.14 (m, 28H catião + 4H anião), 0.87 – 0.82 (m, 6H catião + 3H anião) ppm; ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C) δ = 174.94, 62.74, 49.92, 31.88, 31.29, 28.90, 28.81, 28.67, 28.48, 26.38, 25.77, 22.26, 22.09, 21.65, 14.05, 13.93 ppm. FTIR – ATR: $\tilde{\nu}$ = 2925, 2855, 1565, 1466, 1391, 721 cm^{-1} ; $T_{g\text{-mid}}$ = - 76.70°C, T_{cc} = - 37.97°C e - 2.95°C, T_c = - 23.62°C e 7.42°C; T_m = 17.90°C e 39.92°C; $T_{5\% \text{ onset}}$ = 167.24 °C, T_{decomp} = 187.03 °C.

3.2.2. Preparação das estruturas poliméricas

De forma a se prepararem diferentes estruturas poliméricas (na forma de filmes ou géis), procedeu-se a ensaios de dissolução de diferentes biopolímeros (celulose e quitina) nos seis LIs sintetizados, cuja síntese foi descrita acima.

Os biopolímeros foram dissolvidos em diferentes concentrações (entre 1 %p/p a 4 %p/p), nos LIs e posteriormente, as estruturas poliméricas obtidas foram caracterizadas. A dissolução da celulose nos LIs (15 g) ocorreu à temperatura de 100°C, com agitação contínua (~400 rpm) durante 4 e 14h para os LIs baseados nos catiões didecildimetilamónio e benzetónio, respetivamente. No caso dos ensaios de dissolução usando quitina, o tempo foi cerca de 48h e foi utilizada a mesma temperatura. Em todos os ensaios foi utilizada uma placa de aquecimento e agitação magnética (Nahita blue 692/1, Auxilab S.L., Espanha).

As estruturas poliméricas foram preparadas através do método de inversão de fase. Após a dissolução dos biopolímeros nos respectivos LIs, estes foram colocados numa superfície de vidro e ajustou-se a espessura entre 150 – 200 μm , com auxílio de uma *casting knife*. De seguida foi imerso num banho de coagulação à temperatura ambiente, durante 24 horas. O anti-solvente utilizado no banho de coagulação foi a água desionizada, uma vez que os LIs testados são solúveis e os biopolímeros insolúveis em água, promovendo assim a remoção de excesso de LI da estrutura polimérica. Após este tempo, a estrutura polimérica foi retirada e deixada a secar à temperatura ambiente durante 1-2 semanas.

Na Figura 3.1 está representado um esquema do método utilizado para preparar as estruturas poliméricas.

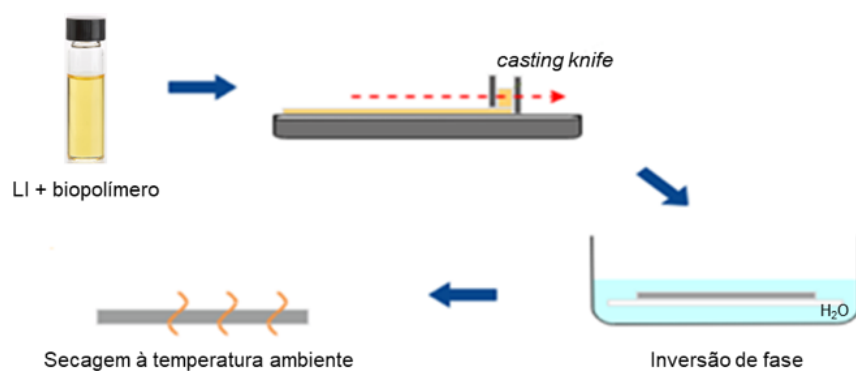


Figura 3.1 - Esquema representativo do método de inversão de fase [Adaptado de [76]].

Depois de preparados, tanto os LIs como as estruturas poliméricas (géis e filmes) foram caracterizados utilizando diferentes técnicas.

3.2.3. Caracterização dos LIs

3.2.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de protão (^1H) e carbono (^{13}C) foram realizados usando o espectrómetro AMX 400, Bruker (EUA), operado a 400.13 MHz e 100.16 MHz, respetivamente. Os ensaios foram realizados no laboratório de RMN do Departamento de Química, FCT-UNL.

3.2.3.2. Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (FTIR – ATR)

O espectrómetro FTIR-ATR utilizado foi o Spectrum Two, PerkinElmer (EUA). Os espectros foram adquiridos entre 400 a 4000 cm^{-1} , com uma aquisição de 10 *scans*.

3.2.3.3. Termogravimetria (TGA)

Os ensaios de termogravimetria foram realizados no laboratório de Análises – FCT-UNL, LAQV-REQUIMTE, tendo sido utilizado o equipamento *LABSYS EVO*, Setaram (França), utilizando um fluxo de árgon de 50 mL min⁻¹, com variação de temperatura entre 25°C a 500°C e uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹.

3.2.3.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O equipamento utilizado para a realização das análises de DSC foi o calorímetro Q2000 da TA Instruments (EUA) com sistema de refrigeração RCS90. Uma pequena quantidade de amostra, que variou entre os 4 e os 6 mg, foi colocada numa cápsula hermética de alumínio, selada e furada para facilitar a possível saída de solvente. Como referência foi utilizada uma cápsula do mesmo material que permaneceu vazia durante a realização dos ensaios. A amostra foi continuamente purgada com um fluxo de azoto de 50 mL min⁻¹. A velocidade de aquecimento e de arrefecimento utilizada foi de 10°C min⁻¹ no intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C.

3.2.3.5. Determinação do teor de água

O teor de água presente nos LIs foi determinado através de uma Titulação Karl Fischer. O equipamento utilizado foi o 831 KF Coulometer, Metrohm (Suíça). O LI foi previamente aquecido devido à sua elevada viscosidade e injetado logo de seguida no Karl Fischer, com o auxílio de uma seringa hermética e sem ar, previamente pesada.

3.2.3.6. Determinação da viscosidade

Os ensaios de viscosidade foram realizados no laboratório do grupo Des.solve (LAQV) da FCT-UNL, tendo sido utilizado o reómetro MCR102, ANTON-PAAR (Espanha), tendo sido utilizada a geometria de pratos paralelos de 50 mm de diâmetro e um entreferro (do inglês, *gap*) entre as placas de 1 mm. Foram realizados dois testes distintos.

O primeiro teve como objetivo confirmar se o LI era Newtoniano ou não-Newtoniano, utilizando um intervalo de taxas de corte entre 0.01 e 100 s⁻¹.

Os fluidos newtonianos são fluidos que obedecem à Lei de Newton (Equação 3.1).

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad \text{(Equação 3.1)}$$

Onde σ é a tensão de corte necessária para produzir o movimento (Pa), γ é a taxa de corte ou gradiente de velocidade (s^{-1}) e η é a constante de proporcionalidade direta entre a tensão de corte e a taxa de corte designada por viscosidade (Pa.s).

O objetivo do segundo teste foi verificar o efeito da temperatura na viscosidade dos LIs, sendo que se variou a temperatura entre 25°C e 80°C e utilizou-se uma tensão de corte constante de 20 Pa. Determinou-se ainda a energia de ativação utilizando a equação de Arrhenius, adaptada à viscosidade (Equação 3.2).

$$\eta = \eta_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{(Equação 3.2)}$$

Onde, η é a viscosidade (Pa.s), η_0 é o fator de pré-exponencial (Pa.s), E_a é a energia de ativação ($kJ\ mol^{-1}$), R é a constante dos gases perfeitos ($R = 8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) e T é a temperatura (K).

3.2.4. Caracterização das estruturas poliméricas na forma de filmes

3.2.4.1. Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Para a caracterização das estruturas poliméricas que formaram filme usando a técnica FTIR-ATR utilizou-se o mesmo procedimento descrito em 3.2.3.2.

3.2.4.2. Termogravimetria (TGA)

Para a caracterização das estruturas poliméricas que formaram filme usando a técnica TGA utilizou-se o mesmo procedimento descrito em 3.2.3.3.

3.2.4.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Para a caracterização das estruturas poliméricas que formaram filme usando a técnica DSC utilizou-se o mesmo procedimento descrito em 3.2.3.4.

3.2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

O SEM foi realizado num equipamento da Hitachi, modelo S2400, usando uma tensão de aceleração de 20 kV e as imagens foram adquiridas com o *software* Quantax Esprit 1.9. Estas análises foram realizadas no Microlab do Instituto Superior Técnico (ICEMS/IST). As amostras foram colocadas em suportes de alumínio usando fita-cola condutora de dupla face (do inglês "*double-sided*") e foi depositado sobre as mesmas um filme fino de ouro/ paládio (Au/Pd).

3.2.5. Caracterização das estruturas poliméricas na forma de géis

3.2.5.1. Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Para a caracterização das estruturas poliméricas que formaram géis usando a técnica FTIR-ATR utilizou-se o mesmo procedimento descrito em 3.2.3.2.

3.2.5.2. Termogravimetria (TGA)

Para a caracterização das estruturas poliméricas que formaram géis usando a técnica TGA utilizou-se o mesmo procedimento descrito em 3.2.3.3.

3.2.5.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Para a caracterização das estruturas poliméricas que formaram géis usando a técnica DSC utilizou-se o mesmo procedimento descrito em 3.2.3.4.

3.2.5.4. Reologia

Os testes de reologia foram realizados no Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa. O equipamento utilizado foi o reómetro Haake Mars™ III, Thermo Scientific (Alemanha). Foram utilizadas duas geometrias diferentes, consoante a amostra a estudar. Para a amostra mais consistente (mais viscosa) utilizou-se a geometria de pratos paralelos cerrados, com 20mm de diâmetro e um entreferro (do inglês, *gap*) de 1 mm. Para as amostras mais fluidas utilizou-se a geometria de cone-prato com um cone de 35mm de diâmetro, um ângulo de 2° com um entreferro (do inglês, *gap*) de 0.105 mm.

Foram realizados dois ensaios oscilatórios: (1) varrimento de tensão e (2) varrimento de frequências. Nos ensaios de varrimento de tensão foi utilizado uma frequência constante de 1 Hz para tensões entre 0.01 e 1000 Pa a 25°C. Nos ensaios de varrimento de frequências usou-se uma tensão dentro da zona de viscoelasticidade linear, num intervalo de frequência de 0.01 a 100 Hz.

3.2.5.5. Medição de viscosidade

A viscosidade foi medida no Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa. O reómetro utilizado foi Haake Mars™ III, Thermo Scientific (Alemanha), tendo sido utilizada a geometria de cone-prato com um cone de 35mm de diâmetro, um ângulo de 2° com um entreferro (do inglês, *gap*) de 0.105 mm. Foi utilizado um intervalo de taxas de corte entre 0.01 e 1000 s⁻¹.

4. Resultados e Discussão

4.1. Síntese e caracterização dos LIs

Os LIs sintetizados são baseados em dois catiões – o benzetônio ([BE]) e o didecildimetilamônio ([DDA]). Estes dois catiões foram escolhidos por apresentarem propriedades anti-microbianas ^[77] e anti-bacterianas ^[78]. Por sua vez, os aniões utilizados foram o acetato ([AcO]), o propionato ([Prop]) e o hexanoato ([Hex]) por terem a capacidade de quebrar as ligações de hidrogênio presentes nas estruturas dos biopolímeros. As estruturas dos catiões e aniões selecionados para preparar os LIs estão representados na Figura 4.1.

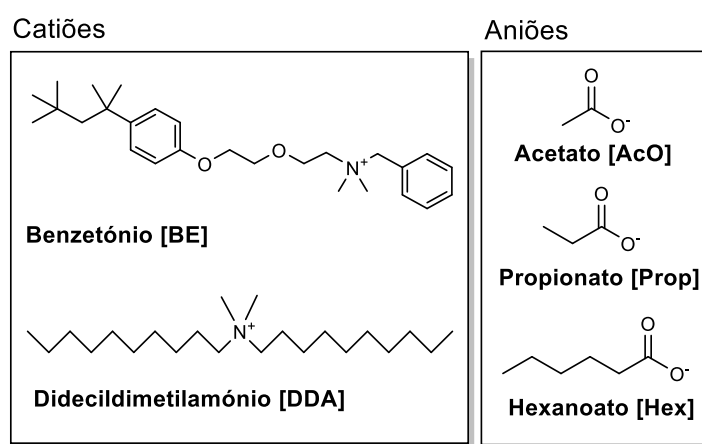


Figura 4.1 - Estrutura molecular dos catiões e aniões utilizados para preparar os LIs.

Para a síntese dos LIs optou-se por realizar uma reação ácido-base de forma a evitar formação de sais inorgânicos durante a sua preparação. A síntese foi realizada em dois passos reacionais: (1) Preparação do catião desejado na sua forma básica usando uma resina de troca iônica (*Amberlyst A26* (OH)) de modo a permutar os aniões halogenetos (cloreto (Cl⁻) e brometo (Br⁻)) presentes no sal disponível comercialmente, com os aniões hidróxidos (OH⁻) presentes na resina; (2) reação ácido-base entre a base previamente preparada ([C]OH) e os ácidos carboxílicos previamente selecionados (ácido acético, propiônico e hexanóico).

Na Figura 4.2 está representada de forma esquemática a estratégia sintética utilizada para a preparação dos LIs. No primeiro passo reacional, a troca aniônica foi realizada em descontínuo (do inglês, “*batch*”), isto é, a resina é adicionada ao sal inicial, que se encontra previamente dissolvido em metanol, e a mistura fica em agitação à temperatura ambiente durante uma hora e optou-se por esta alternativa devido à elevada quantidade de resina necessária para proceder com sucesso à troca aniônica.

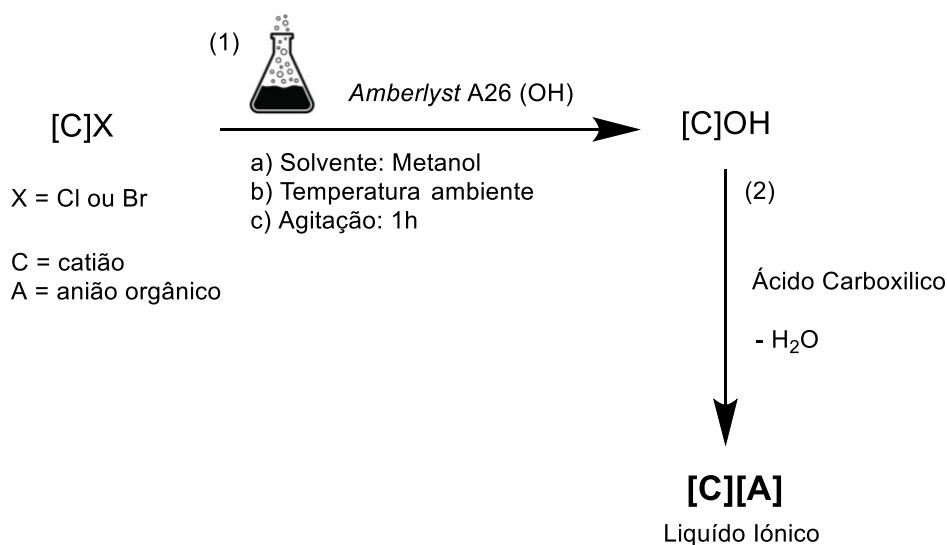


Figura 4.2 - Esquema sintético para a preparação de LIs biocompatíveis.

Para a preparação dos LIs foi necessário otimizar as condições reacionais, nomeadamente: o solvente e a quantidade de resina usada, tendo sido escolhida como mínimo 1.5 equivalentes relativamente à quantidade de sal inicial. Com o objetivo de facilitar a evaporação do solvente, optou-se por um solvente mais volátil – o metanol, ao invés da água.

Após a sua síntese, e para confirmar a estrutura química dos LIs preparados, realizou-se ressonância magnética nuclear de protão (1H) e carbono (^{13}C). O RMN é uma técnica que permite obter informação estrutural da amostra [79, 80]. Deste modo, através do 1H RMN foi possível perceber a estrutura do composto e adicionalmente, a proporção entre o catião e o anião, através da comparação das áreas (valores da integração) dos sinais de protões específicos. Com o espectro ^{13}C APT (do inglês, “*Attached-Proton-Test*”) RMN é possível identificar os tipos de carbonos presentes na estrutura, contribuindo também para elucidar a estrutura do composto.

O espectro de 1H RMN do $[BE][AcO]$ está apresentado na Figura 4.3, onde os protões tanto do catião como do anião estão identificados e atribuídos à sua estrutura. Através da estimativa das integrações obtidas para os diferentes sinais confirma-se a presença tanto do catião como do anião tal como esperado, e que se encontra com elevado grau de pureza relativa. De modo a estimar a proporção catião:anião, e usando como referência os protões dos grupos metilo terminais do catião (9 H), optou-se por comparar entre si as áreas dos sinais dos protões dos grupos metilo terminais tanto do catião (marcado a azul, o) como do anião (marcado a amarelo, m).

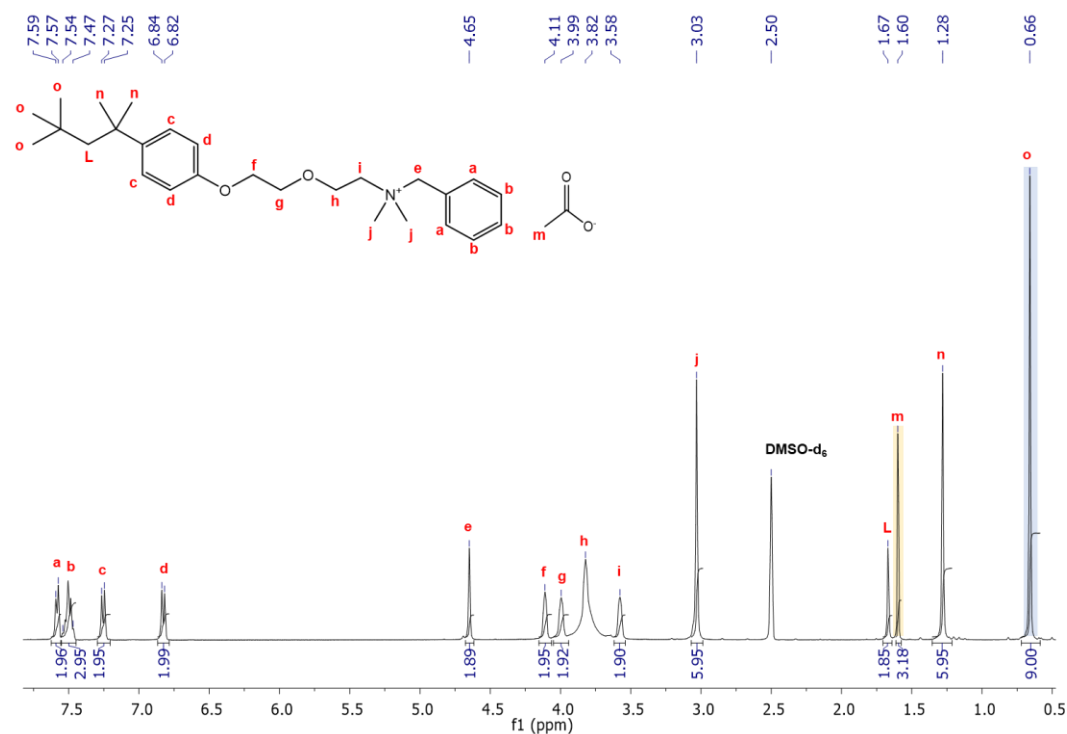


Figura 4.3 - ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO-d_6 , 25°C) do acetato de benzetônio, $[\text{BE}][\text{AcO}]$.

Assim a proporção catião:anião estimada para o $[\text{Be}][\text{AcO}]$ é de 1:1.06. Deve ser mencionado que os valores estimados são afetados por um erro de 10% resultante da integração das áreas dos sinais dos prótons nos espectros de ^1H RMN. Os espectros de ^1H e ^{13}C ATP RMN dos restantes LIs, e dos sais iniciais estão apresentados na secção 7.1.1 do Anexo I. A proporção catião:anião, para os restantes LIs, foi determinada de modo semelhante, tendo-se obtido uma proporção de 1:1.02 e 1:1.06 para o $[\text{Be}][\text{Prop}]$ e o $[\text{Be}][\text{Hex}]$, respetivamente. Para o $[\text{DDA}][\text{AcO}]$, o $[\text{DDA}][\text{Prop}]$ e o $[\text{DDA}][\text{Hex}]$ obteve-se uma proporção de 1:1.09, 1:1.08 e 1:1.08, respetivamente.

De modo geral, os espectros de protão (^1H) e carbono (^{13}C) de RMN obtidos para os LIs $[\text{BE}][\text{AcO}]$, $[\text{BE}][\text{Prop}]$, $[\text{BE}][\text{Hex}]$, $[\text{DDA}][\text{AcO}]$, $[\text{DDA}][\text{Prop}]$ e $[\text{DDA}][\text{Hex}]$, são semelhantes aos reportados para outros LIs contendo os mesmos catiões ^[81].

Através da espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier com o acessório de Refletância Total Atenuada (do inglês “*attenuated total reflection*”) (FTIR – ATR) também foi possível confirmar a estrutura dos LIs desenvolvidos, uma vez que esta técnica permite determinar a presença ou ausência de grupos funcionais específicos numa determinada amostra, e mudanças na frequência das bandas e nas suas intensidades relativas indicam alterações na estrutura química da amostra ^[82].

Nas Figuras 4.4 e 4.5 encontram-se apresentados os espectros de FTIR-ATR dos LIs baseados nos cátions benzetônio e didecildimetilamônio bem como o sal inicial, respetivamente.

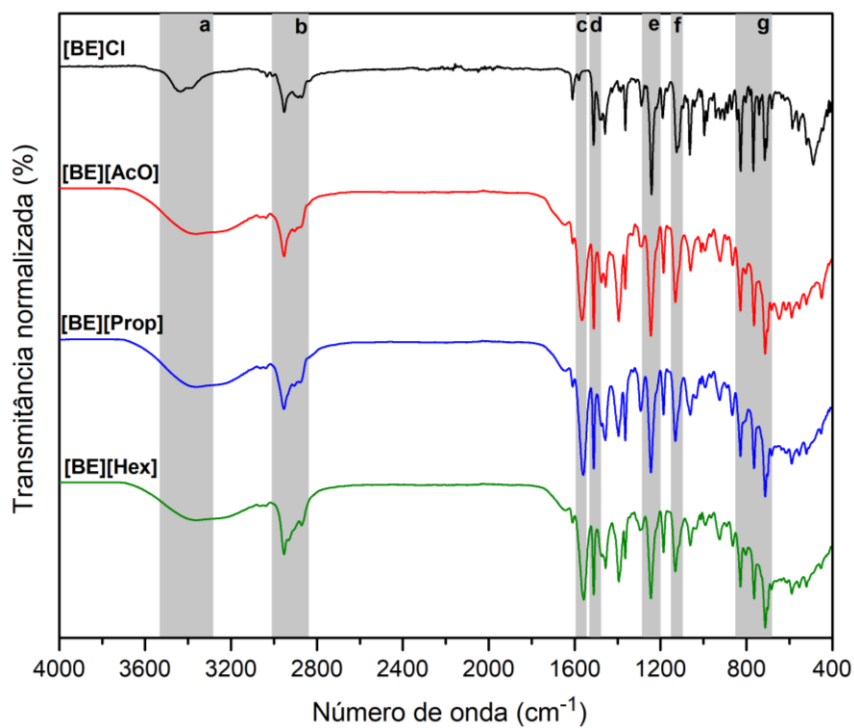


Figura 4.4 - Espectro de FTIR dos LIs baseados no catião benzetônio.

No espectro da Figura 4.4 é possível identificar seis bandas principais: (a) uma banda a 3428 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração da ligação O-H (alongamento, do inglês “*stretch*”) da molécula de água, sendo mais alargada no caso dos LIs. Isto pode significar que, tanto o sal inicial ([Be]Cl) como os LIs apresentam alguma quantidade de água na sua estrutura; (b) duas bandas a 2954 cm^{-1} e 2871 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao alongamento simétrico e assimétrico da ligação C-H de grupos metileno ($-\text{CH}_2$) de cadeias alifáticas, respetivamente, sendo que a primeira banda é mais intensa que a segunda; (c) uma banda a 1562 cm^{-1} , presente unicamente no caso dos LIs e que pode ser atribuída à vibração da ligação C=O (alongamento), característica dos aniões carboxilatos (COO^-) [83, 84]; (d) uma banda a 1513 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração da ligação C-N (alongamento) típica de uma amina quaternária [85]; (e) uma banda a 1243 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração da ligação C-H (vibração angular no plano, do inglês “*in-plane bending*”), (f) uma banda a 1130 cm^{-1} que pode ser atribuída à vibração da ligação C-O-C (alongamento) e (g) três bandas a 827 cm^{-1} , 765 cm^{-1} e 715 cm^{-1} , que correspondem à ligação C-C (vibração angular fora do plano, do inglês “*out-of-plane bending*”), sendo todas estas bandas características de anéis aromáticos [84 – 86].

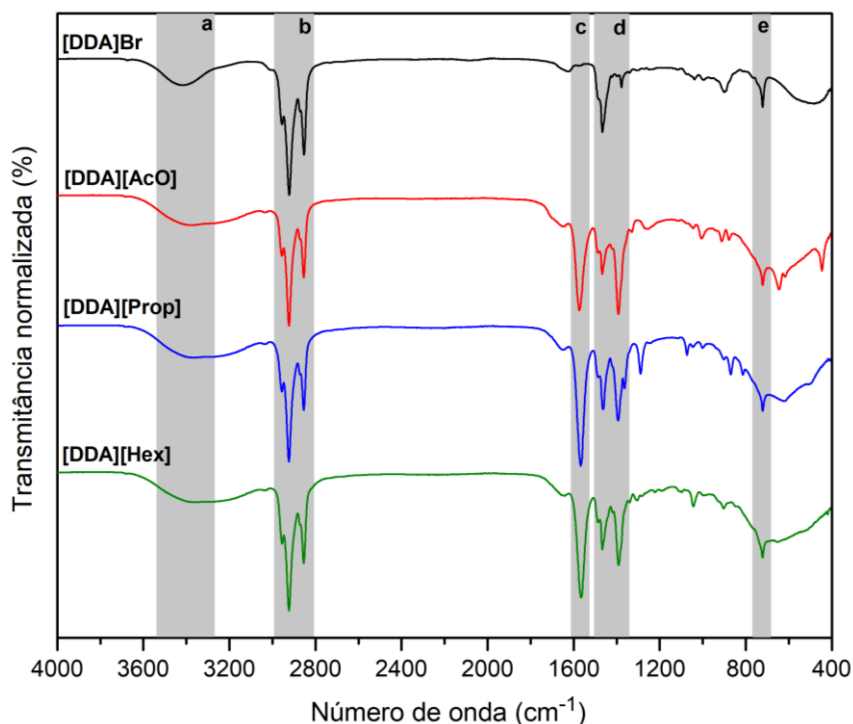


Figura 4.5 - Espectro de FTIR dos LIs baseados no catião didecildimetilamônio.

No espectro apresentado na Figura 4.5 é possível identificar cinco bandas principais: (a) uma banda a 3420 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração da ligação O-H (*alongamento*) da molécula de água. Isto pode significar que, tanto o sal inicial como os LIs apresentam alguma quantidade de água na sua estrutura; (b) duas bandas a 2921 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} , que podem ser atribuídas às vibrações das ligações C-H (*alongamento*), características dos carbonos primários e secundários; (c) uma banda a 1569 cm^{-1} , presente só nos espectros dos LIs e que pode ser atribuída à vibração da ligação C=O (*alongamento*), característico dos aniões carboxilatos (COO^-) [83, 84]; (d) duas bandas a 1466 cm^{-1} e 1390 cm^{-1} , que podem ser atribuídas às vibrações das ligações C-H (vibração angular, do inglês “*bending*”), características dos carbonos primários e secundários; (e) e uma banda a 720 cm^{-1} , que pode ser atribuída às vibrações da ligação C-H (vibração angular assimétrico no plano, do inglês *rock bending*), característica dos carbonos secundários [84, 87, 88].

Após a análise dos espectros de FTIR foi possível identificar bandas características do catião e a presença de uma banda a 1562 cm^{-1} e 1569 cm^{-1} , nos LIs à base do catião benzetônio e didecildimetilamônio, respectivamente, que pode ser atribuída à vibração da ligação C=O típica dos aniões carboxilato (COO^-), indicando que o ácido carboxílico usado na preparação dos LIs encontra-se totalmente ionizado como era esperado para este tipo de LIs [89].

Após a confirmação da estrutura química dos LIs preparados e de modo avaliar a sua estabilidade térmica e posteriormente, o seu comportamento térmico numa gama pré-definida de temperaturas, procedeu-se à realização de uma análise termogravimétrica (TGA), seguido de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), respetivamente.

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que permite, através de uma programação controlada de temperatura e, ao longo do tempo, avaliar a estabilidade de uma amostra, tendo em conta a sua perda de massa ^[90]. A temperatura de decomposição (T_{dec}) corresponde à temperatura do ponto de inflexão durante o passo de perda de massa, e consequentemente, ao pico da primeira derivada de TGA (DTGA). De modo geral, e dependendo da combinação catião:anião, os LIs são considerados termicamente estáveis por apresentarem uma temperatura de decomposição elevada ^[90].

As Figuras 4.6 e 4.7 ilustram como os LIs baseados nos catiões benzetónio e didecildimetilamónio, respetivamente, degradaram com o aumento da temperatura. As curvas de TGA e as respectivas derivadas (DTGA) para cada LI e sal inicial estão apresentados na secção 7.1.2 do Anexo I.

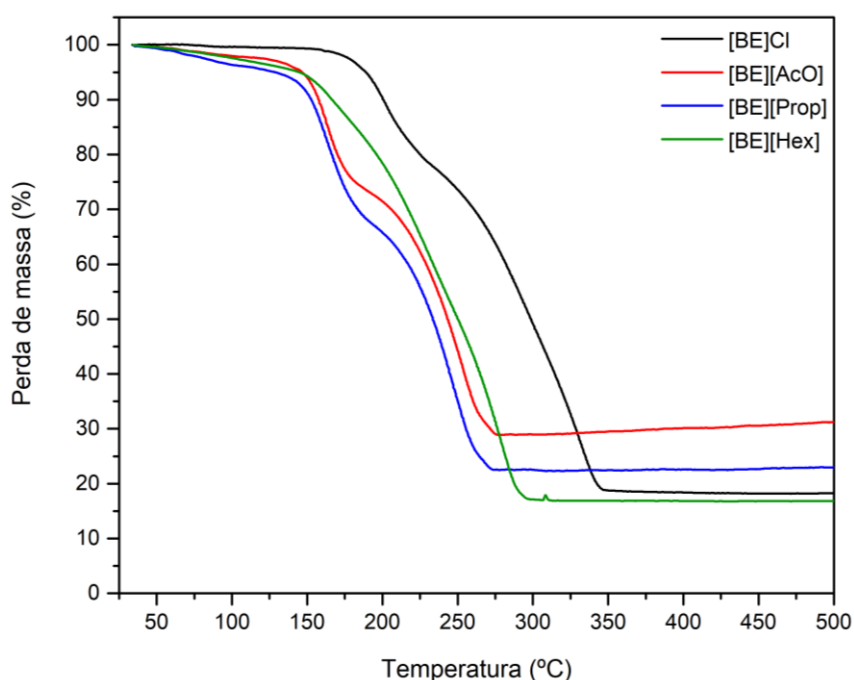


Figura 4.6 - Termogramas obtidos através da análise termogravimétrica (TGA) dos LIs baseados no catião benzetónio bem como do [Be]Cl, utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50mL min^{-1} e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 500°C .

Pela análise dos termogramas obtidos por TGA (ver Figura 4.6 e figuras apresentadas na secção 7.1.2 do Anexo I) é possível verificar que os LIs apresentam quantidades residuais de água, e deste modo sofrem um processo de desidratação, com ligeira perda de massa. Tal como o [Be]Cl, o [BE][AcO], o [BE][Prop] e o [Be][Hex] apresentam um processo de degradação térmica em duas etapas, sendo que é mais evidente no caso do [BE][AcO] e [BE][Prop] contrariamente ao [Be][Hex], possivelmente por existir sobreposição dos processos de degradação.

No caso do [BE][AcO], a primeira etapa terminou a 195°C e a segunda etapa variou de 195°C até 295°C, com uma perda de massa de ca. 25% e ca. 43%, respetivamente. Para o [BE][Prop], a primeira etapa terminou a 211°C com uma perda de massa de ca. 29% e a segunda etapa variou entre 211°C e 279°C com ca. 39% de perda de massa. A primeira etapa da decomposição do [BE][Hex] ocorreu até aos 247°C e a segunda até aos 305°C, tendo-se observado uma perda total de massa de ca. 78%.

Os LIs baseados no catião benzetónio são considerados termicamente estáveis até uma temperatura que varia entre os 129°C-147°C, dependendo do LI em questão, tendo como referência a temperatura inicial onde ocorre 5% da perda de massa inicial. Em todos os casos, não se verificou a decomposição total do LI e observou-se que o [BE][AcO], o [BE][Prop] e o [BE][Hex] apresentam um resíduo de ca. 29%, 22% e 17%, respetivamente, semelhante ao [BE]Cl.

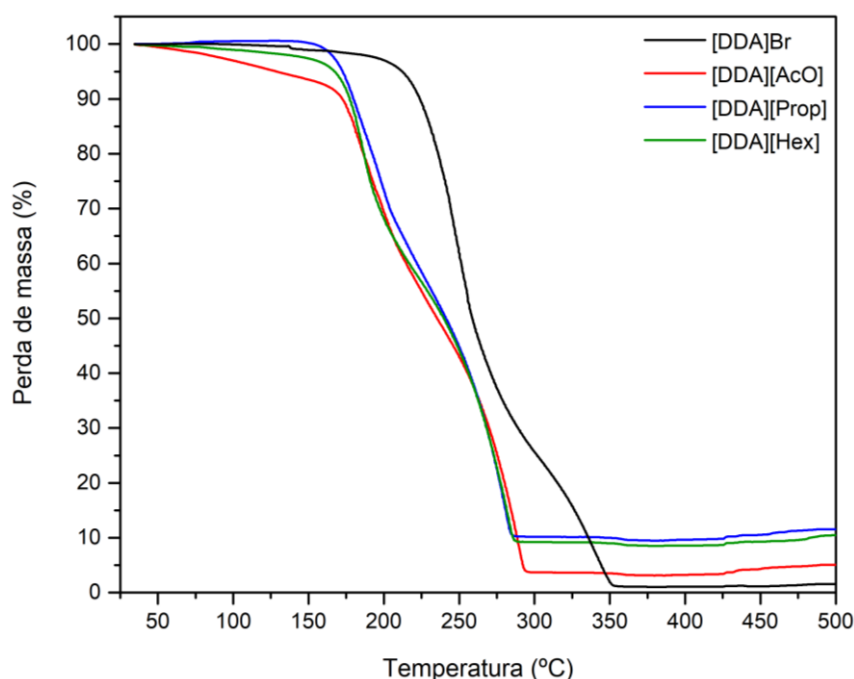


Figura 4.7 - Termogramas obtidos através da análise termogravimétrica (TGA) para os LIs baseados no catião didecildimetilamónio bem como do [DDA]Br, utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min⁻¹ e uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 500°C.

Pela análise dos termogramas presentes na Figura 4.7 (e figuras apresentadas na secção 7.1.2 do Anexo I) é possível verificar que tanto o [DDA]Br como os LIs apresentam quantidades residuais de água, e deste modo sofrem um processo de desidratação, com ligeira perda de massa, tal como aconteceu com os sais de benzetónio. Além disso, o [DDA]Br apresenta duas etapas de decomposição, tal como descrito na literatura ^[91]. A primeira etapa de degradação ocorre entre os 208°C e 302°C, apresentando uma perda de massa de ca. 71%. Por sua vez, a segunda etapa ocorre entre os 302°C e 355°C, com uma perda de massa de ca. 24%, ocorrendo praticamente degradação total (aos 355°C resta apenas ca. de 1% da massa inicial de [DDA]Br).

Os LIs baseados no catião didecildimetilamónio apresentam um comportamento térmico semelhante ao do [DDA]Br, apresentado assim duas etapas de decomposição. No caso do [DDA][AcO], a primeira etapa terminou a 226°C, perdendo ca. 39% da sua massa inicial e, na segunda etapa, perdeu ca. 51%. Para o [DDA][Prop] houve uma perda de massa de ca. 36% entre os 150°C e os 215°C, que corresponde à primeira etapa de degradação. Na segunda etapa de degradação deste LI houve uma perda de massa superior, ca. 54%. A primeira etapa para o [DDA][Hex] ocorreu até aos 214°C com uma perda de massa de ca. 36% e na segunda etapa houve uma perda de massa de ca. 52%.

Os LIs baseados no catião didecildimetilamónio são considerados termicamente estáveis até temperaturas que variam entre os 129°C-173°C, dependendo do LI em questão, tendo como referência a temperatura inicial onde ocorre 5% da perda de massa inicial. O [DDA][AcO], o [DDA][Prop] e o [DDA][Hex] apresentam ca. 4%, 10% e 9% de massa residual, respetivamente, indicando que não se decompuseram totalmente com o aumento da temperatura.

As duas etapas de degradação observadas, tantos nos sais derivados do catião benzetónio como do catião didecildimetilamónio, podem ser justificadas com a decomposição do catião e anião, sendo que provavelmente no caso dos LIs os aniões decompõem-se a temperaturas mais baixas, devido ao facto de ser um anião orgânico ^[90].

Na Tabela 4.1 estão apresentadas as temperaturas de decomposição correspondendo à temperatura inicial onde ocorre 5% da perda de massa inicial ($T_{5\%, \text{inicial}}$) e a temperatura do ponto de inflexão (T_{dec}) da curva TGA (i.e., temperatura do pico da curva DTGA) para todos os LIs.

Tabela 4.1 - Temperatura inicial onde ocorre 5% da perda de massa inicial ($T_{5\%, \text{ inicial}}$) e a temperatura do ponto de inflexão (T_{dec}) retirados a partir do TGA dos LIs sintetizados, bem como dos respectivos sais iniciais.

	$T_{5\%, \text{ inicial}} (^{\circ}\text{C})^a$	$T_{\text{dec}} (^{\circ}\text{C})^b$
[BE]Cl	188.95	202.21
[BE][AcO]	146.60	163.64
[BE][Prop]	128.72	163.20
[BE][Hex]	144.70	167.95
[DDA]Br	212.08	247.25
[DDA][AcO]	128.57	183.40
[DDA][Prop]	172.63	184.75
[DDA][Hex]	167.13	187.03

a – temperatura inicial onde ocorre 5% da perda de massa inicial ($T_{5\%, \text{ inicial}}$); b – a temperatura do ponto de inflexão (T_{dec})

De modo geral, a troca aniônica efetuada causou uma diminuição na estabilidade térmica dos sais, tornando os LIs menos estáveis a temperaturas mais altas. Segundo a literatura, LIs contendo na sua composição aniões com fraca coordenação, tal como $[\text{NTf}_2]$, ou com carácter básico como o Cl^- apresentam maior estabilidade térmica relativamente a aniões orgânicos ^[92]. Aliás, a estabilidade térmica dos LIs pode ser correlacionada com a hidrofobicidade do anião, que indica a sua capacidade de estabelecer ligações de hidrogénio ^[90]. Através dos termogramas obtidos por TGA (Figuras 4.6 e 4.7) e, independente do catião que é utilizado, os sais contendo os aniões Cl^- ou Br^- são mais estáveis do que os aniões carboxilatos, tal como esperado. No entanto, o aumento do tamanho da cadeia alquílica do anião não parece ter grande influência na estabilidade térmica do LI, tal como reportado na literatura ^[93]. Contudo, é de salientar que o aumento do tamanho da cadeia alquílica causa um aumento na basicidade do anião, que é indicado pelos valores de pKa dos ácidos conjugados (ácido acético: pKa = 4.76; ácido propiónico: pKa = 4.87 e ácido hexanóico: pKa = 4.88), que por sua vez resulta num ligeiro aumento da estabilidade térmica ^[93].

De maneira a obter informações qualitativas e quantitativas sobre as propriedades térmicas das amostras, como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de cristalização fria (T_{cc}), temperatura de fusão (T_m), utilizou-se a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) ^[94]. DSC é uma técnica termoanalítica que mede a diferença de fluxo de calor entre uma amostra e uma substância de referência inerte, enquanto são submetidas a um programa controlado de temperatura ^[95].

A transição vítrea corresponde à mudança do estado vítreo (mais rígido e mais ordenado) para um estado com maior mobilidade molecular (mais flexível e menos ordenado) ^[96]. Nos termogramas obtidos por DSC, é observada como uma descontinuidade no fluxo de calor, e deste modo, não ocorre a uma temperatura específica, mas sim num intervalo de temperaturas limitado. O valor da transição vítrea (T_g) pode ser determinado no início da transição ($T_{g-onset}$), no ponto de inflexão ($T_{g-midpoint}$) ou fim ($T_{g-endset}$) da descontinuidade ^[96]. Os valores de T_g determinados nesta dissertação (nas Figuras 4.8 a 4.10, nas Figuras 4.19 a 4.21, nas Figuras apresentadas na secção 7.1.3 do Anexo I e na secção 7.1.6 do Anexo II) correspondem aos valores do ponto de inflexão da descontinuidade (T_{g-mid}), tendo sido calculados traçando a linha de base superior (antes) e inferior (depois) da descontinuidade no fluxo de calor e depois traçando a sua tangente, de modo a determinar o seu ponto de inflexão. É de salientar que é possível observar a T_g tanto no arrefecimento como no aquecimento, sendo que é mais visível no aquecimento.

A fusão surge nos termogramas como um pico endotérmico, dado que se trata de um fenómeno que absorve energia, ou seja, é necessário fornecer calor para provocar a mudança de estado. Em contrapartida, a cristalização aparece como sendo um pico exotérmico, dado que é um fenómeno que liberta energia e ocorre durante o processo de arrefecimento. Em alguns casos, pode existir cristalização fria, que corresponde à cristalização da amostra durante o processo de aquecimento após esta ultrapassar a transição vítrea ^[97].

Na Figura 4.8 está apresentado o termograma obtido através da análise DSC do [BE][AcO]. Os termogramas dos restantes LIs baseados no catião benzetónio são apresentados na secção 7.1.3. do Anexo I.

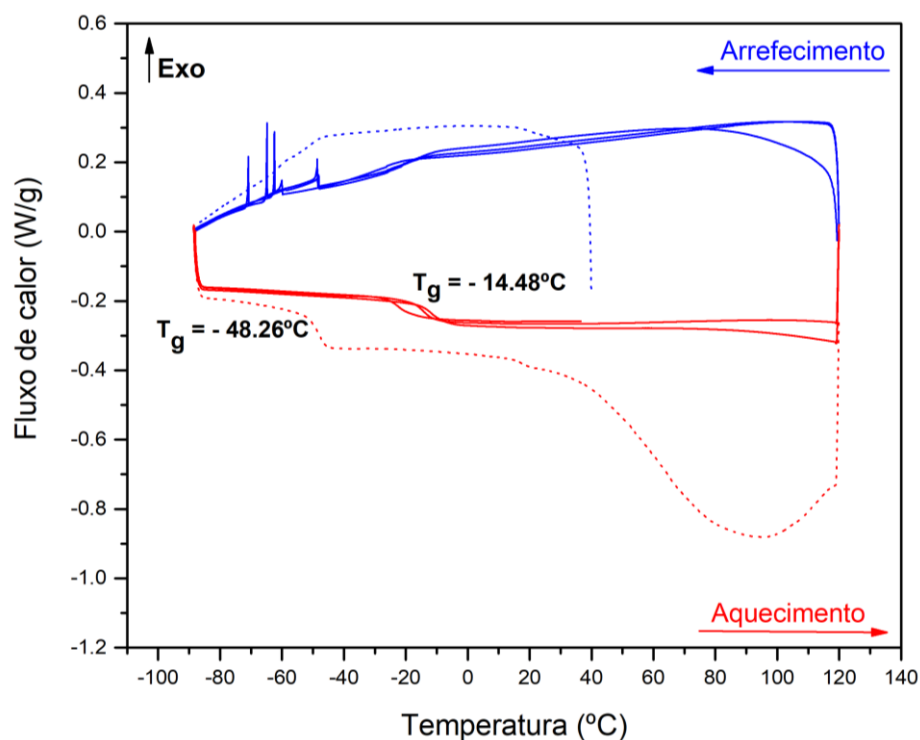


Figura 4.8 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][AcO] obtido com uma velocidade de aquecimento e arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C , onde a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a ponteeado representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.

O cloreto de benzetônio, [BE]Cl, é um sólido cristalino que apresenta um ponto de fusão de ca. 162.4°C (valor obtido por TGA/DSC, Figura 7.16 da secção 7.1.2 do Anexo I), sendo que este valor está de acordo com o valor reportado na literatura ^[98]. Quando se efetuou a troca aniônica, verificou-se que ocorreu uma mudança no comportamento térmico. Relativamente ao [BE][AcO], a partir do termograma apresentado na Figura 4.8, é possível visualizar no primeiro ciclo uma descontinuidade no fluxo de calor, que pode ser atribuída à transição vítrea ($T_{g\text{-mid}} \approx -48.26^{\circ}\text{C}$), seguido de um pico endotérmico que pode ser atribuído à remoção de água ainda presente na amostra. Nos ciclos seguintes, observa-se um deslocamento da T_g para temperaturas mais positivas, possivelmente devido ao efeito plastificante da água na amostra, uma vez que o volume livre aumenta, a força das interações intermoleculares diminui e, por consequência aumenta a mobilidade na amostra ^[96]. Nestas condições experimentais, o LI comporta-se como um líquido formador de vidro (em inglês, *glassy former*) ^[97], uma vez que só foi detetada a transição vítrea, sendo característica de materiais amorfos, ou seja, materiais que apresentem propriedades mecânicas próximas de um sólido e desordem molecular próxima de um líquido.

De modo geral, este comportamento térmico foi observado para os restantes LIs baseados no catião benzetónio, ocorrendo também um deslocamento da T_g para temperaturas mais altas, ou seja, mais positivas, seguindo a seguinte tendência: $[BE][AcO] > [BE][Prop] > [BE][Hex]$, que pode ser explicado com o aumento do tamanho da cadeia alquílica do anião carboxilato. Quanto maior o tamanho da cadeia alquílica, mais viscoso é o LI, e consequentemente, apresenta menor mobilidade. A passagem pela transição vítrea permite ao material ganhar mais mobilidade molecular e, quanto mais baixas forem as T_g , mais flexível se torna o composto à temperatura ambiente. Na Tabela 4.2 estão apresentadas as T_{g-mid} para os LIs baseados no catião benzetónio.

Tabela 4.2 - Valor da T_{g-mid} , determinados no terceiro ciclo de aquecimento para os LI baseados no catião benzetónio.

Líquido iónico	T_{g-mid} (°C)
[BE][AcO]	- 14.48
[BE][Prop]	-14.69
[BE][Hex]	- 28.88

No caso dos sais baseados no catião didecilmetilamónio realizou-se também DSC, usando as condições experimentais anteriores. No caso do [DDA]Br, este apresenta um comportamento térmico particular tal como é apresentado na Figura 4.9.

Na Figura 4.10 está apresentado o termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][AcO]. Os restantes termogramas dos LIs baseados no catião didecildimetilamónio estão apresentados nas Figuras 7.26 e 7.27 da secção 7.1.3 do Anexo I.

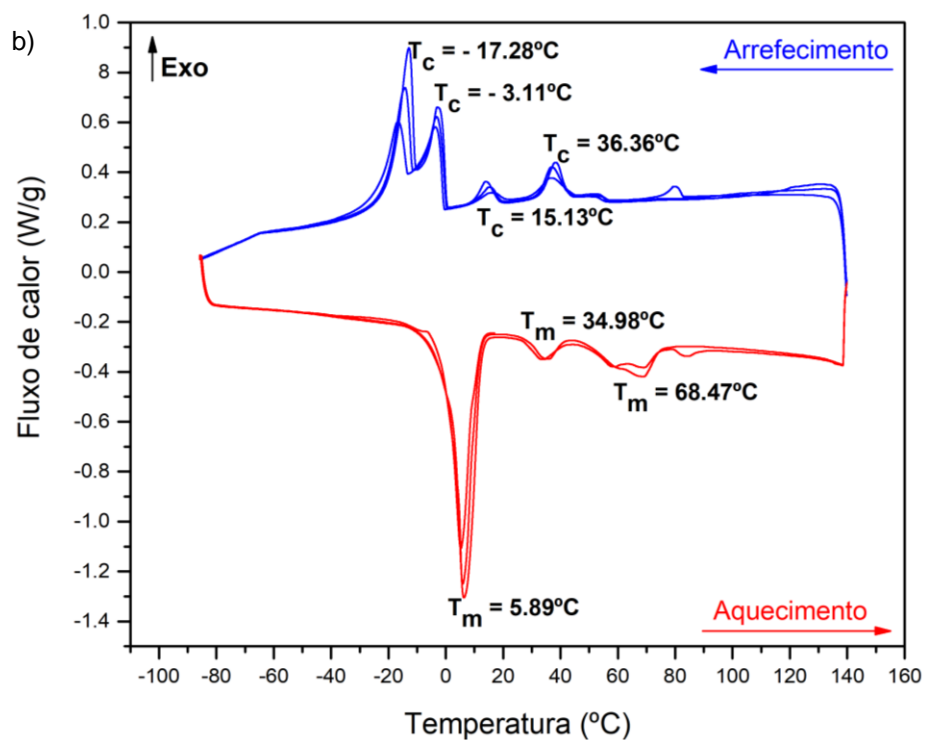
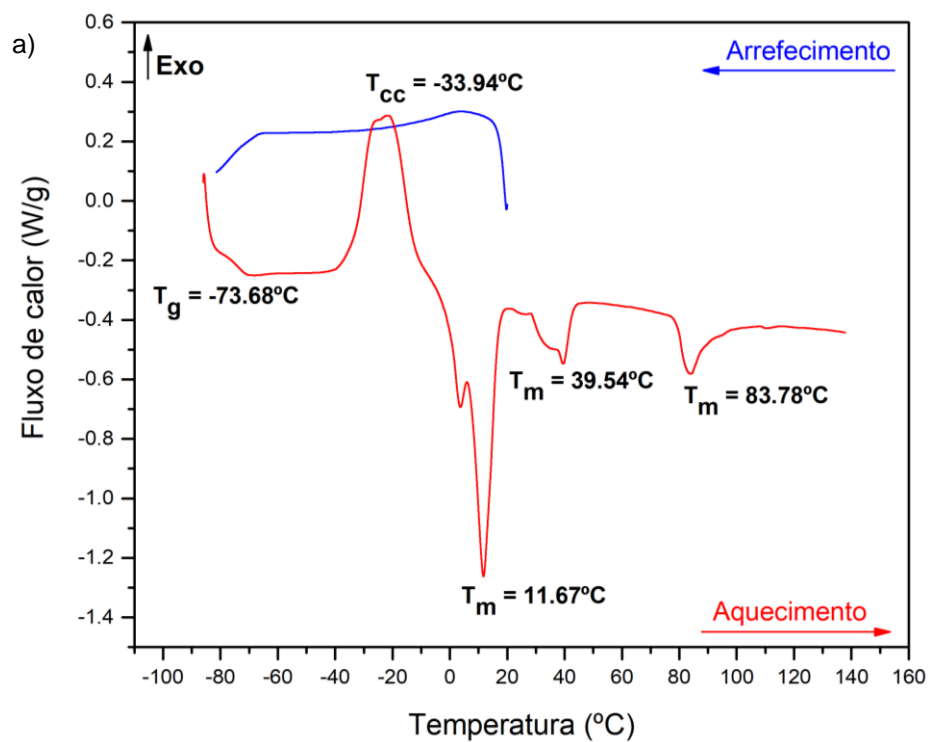


Figura 4.9 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA]Br, obtido com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 140°C , onde: (a) representa os eventos térmicos do primeiro ciclo e (b) os eventos térmicos do segundo, terceiro e quarto ciclos, onde os valores apresentados correspondem ao terceiro ciclo.

Na literatura é indicado que o [DDA]Br apresenta múltiplas transições devido à presença de água na sua estrutura ^[99]. De acordo com o termograma apresentado na Figura 4.9 a), no primeiro ciclo de arrefecimento uma pequena fração do material parece cristalizar logo após o início do arrefecimento e que uma parte fica amorfa, pois também se observa uma transição vítrea no arrefecimento, sendo mais evidente no aquecimento posterior, tendo sido detetada a ca. -73.66°C. Após a passagem da transição vítrea, observa-se um pico exotérmico alargado que pode ser atribuído à cristalização da fração amorfa presente na amostra e é designada por cristalização fria. Posteriormente, observam-se três picos endotérmicos, indicando que ocorre fusão da amostra em múltiplas etapas, sendo que o pico a ca. 11.67°C pode ser atribuído à fusão da parte amorfa que cristalizou anteriormente, uma vez que a área do pico da cristalização fria e da fusão praticamente se anulam. No entanto, existe também a possibilidade do último pico endotérmico corresponder à evaporação de água residual presente na amostra. Após o tratamento térmico até 140°C, a amostra continua a apresentar vários picos exotérmicos no arrefecimento, que podem ser explicados pela cristalização da amostra em diferentes rearranjos cristalinos e, posteriormente no aquecimento observa-se a sua fusão através de múltiplos picos endotérmicos, sendo que a amostra mantém um comportamento térmico semelhante no ciclo seguinte.

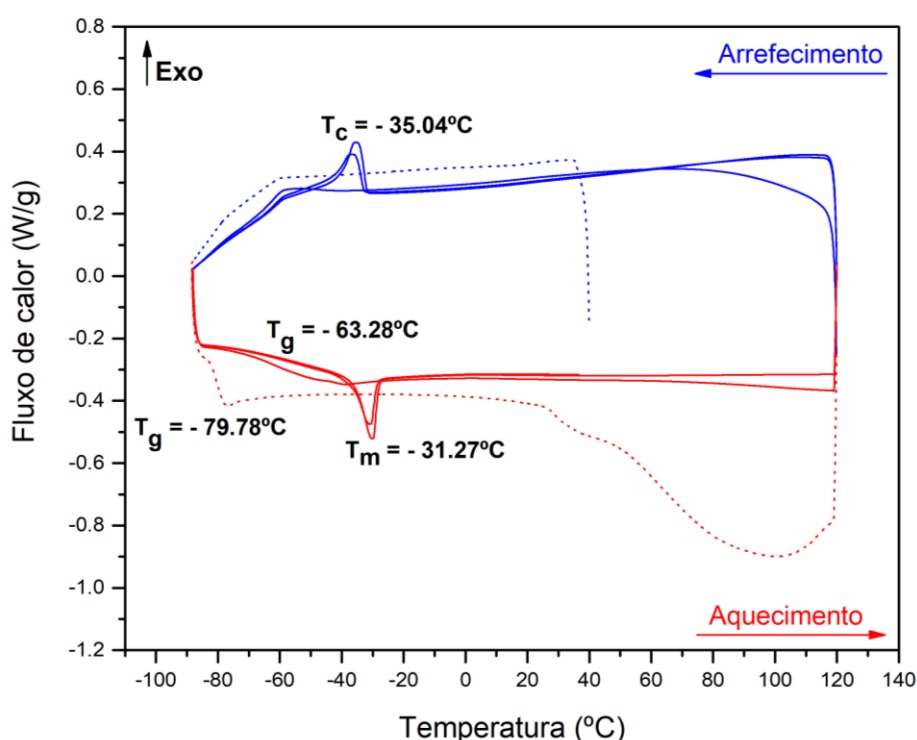


Figura 4.10 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][AcO], obtido com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C, onde a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) foram determinadas no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a pontado representa o primeiro ciclo e as restantes linhas os ciclos subsequentes.

Pela análise do termograma do [DDA][AcO] (ver Figura 4.10) é possível verificar que este LI se comporta como sendo um líquido semi-cristalino, uma vez que no primeiro ciclo observa-se uma descontinuidade no fluxo de calor, que pode ser atribuída à transição vítrea ($T_{g\text{-mid}} \approx -79.78^{\circ}\text{C}$), seguido de um pico endotérmico alargado, onde poderá estar sobreposto a fusão de uma parte da amostra juntamente com a evaporação de água residual da amostra. No ciclo seguinte (2º ciclo), observa-se uma descontinuidade alargada no fluxo de calor que pode ser atribuída à transição vítrea. No ciclo seguinte, ocorre cristalização de uma pequena fração da amostra durante o arrefecimento ($T_c \approx -35.04^{\circ}\text{C}$), e no aquecimento subsequente observa-se à mesma uma descontinuidade alargada no fluxo de calor, que pode ser atribuída à transição vítrea ($T_{g\text{-mid}} \approx -63.28^{\circ}\text{C}$), indicando que uma fração da amostra se manteve amorfa. Após a passagem da transição vítrea observou-se um pico endotérmico que pode ser atribuído à fusão da fração da amostra que cristalizou no arrefecimento ($T_m \approx -31.27^{\circ}\text{C}$). Ao longo dos ciclos observa-se um deslocamento da T_g para valores mais positivos, possivelmente devido ao efeito plastificante da água na amostra. Deste modo, este LI comporta-se como sendo um líquido semi-cristalino pois apresenta simultaneamente uma fração amorfa (presença de T_g) e uma outra fração cristalina (presença de fusão e cristalização).

De um modo geral, os LIs baseados no catião didecildimetilamónio apresentam um comportamento térmico semelhante, com múltiplas transições no aquecimento e arrefecimento, parecendo indicar que, nestas condições experimentais, as amostras apresentam frações amorfas e frações cristalinas, características de materiais semi-cristalinos.

Na Tabela 4.3 encontram-se os valores da temperatura de transição vítrea ($T_{g\text{-mid}}$), temperatura de cristalização fria (T_{cc}), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) obtidas através dos termogramas dos LIs à base do catião didecildimetilamónio, obtidos por análise DSC.

Tabela 4.3 - Temperaturas de transição vítrea ($T_{g\text{-mid}}$), cristalização fria (T_{cc}), cristalização (T_c) e fusão (T_m) dos LIs baseados no catião didecildimetilamônio.

Líquido iónico	1º Ciclo				2º Ciclo				3º Ciclo			
	$T_{g\text{-mid}}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	$T_{g\text{-mid}}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	$T_{g\text{-mid}}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
[DDA][AcO]	- 79.78	-	-	-	- 64.14	-	-	-	-63.28	-	-35.04	- 31.74
[DDA][Prop]	- 78.97	-	-	27.27	- 69.61	- 20.41	- 15.22 - 48.38	- 35.71	- 69.13	- 8.91	27.77	- 38.84
[DDA][Hex]	- 67.47	- 55	-	- 2.28	- 74.72	- 36.39	4.06	10.73	- 76.70	- 37.97	- 23.62	17.90
		- 34.02				- 0.26	- 16.92	21.74		- 2.95	7.42	39.92
		- 21.16						37.04				

Tal como indicado na introdução, as estruturas dos catiões e aniões que constituem os LIs influenciam as suas propriedades, nomeadamente a viscosidade. Deste modo, foram realizados ensaios de viscosidade dos LIs, tendo em conta que o teor de água na amostra irá influenciar esses valores.

A viscosidade é definida como sendo a resistência que a amostra apresenta ao escoamento ^[100]. Deste modo, os ensaios de viscosidade realizados permitiram avaliar a resistência dos LIs ao escoamento, sendo possível avaliar se apresentam um comportamento típico de um fluido Newtoniano ou não-Newtoniano. Os fluídos Newtonianos obedecem à Lei de Newton (equação 3.1 da secção 3.2.3.6), que consiste numa relação linear entre a tensão de corte e a taxa de corte, indicando assim que o valor da viscosidade é independente da taxa de corte e da tensão de corte aplicada na amostra ^[101].

Na Figura 4.11 está representado a tensão de corte em função da taxa de corte para os LIs baseados no catião benzetónio, de modo a clarificar se seguem um comportamento típico de um fluido Newtoniano ou não.

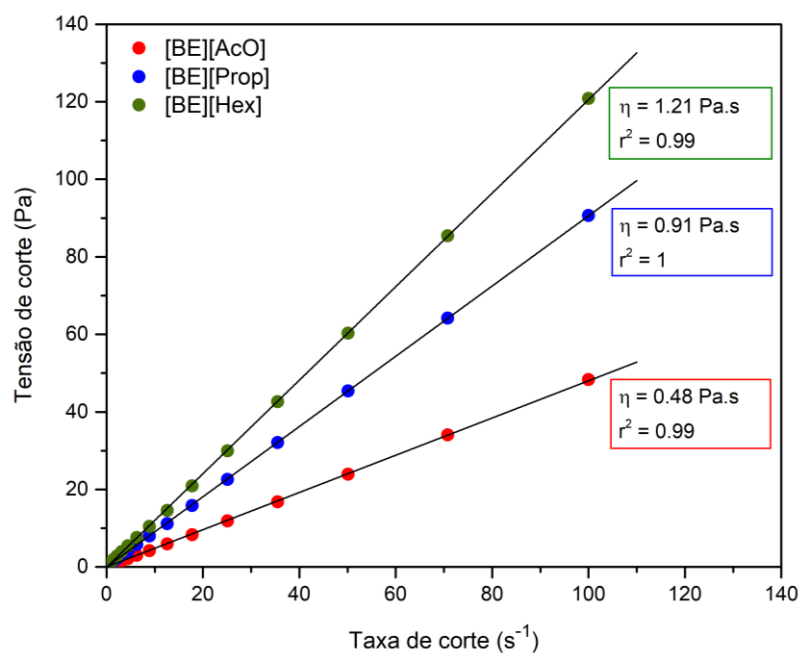


Figura 4.11 - Tensão de corte em função da taxa de corte obtidos para os LIs baseados no catião benzetónio, a 25°C.

Para tal, procedeu-se a um ajuste linear dos valores experimentais (ver Figura 4.11) e verificou-se que os LIs baseados no catião benzetónio apresentam um comportamento característico de fluido Newtoniano. Deste modo, foi possível determinar a viscosidade à temperatura do ensaio (25°C), uma vez que corresponde ao declive do ajuste linear obtido.

De modo geral, verificou-se que a viscosidade é afetada pelo tamanho da cadeia alquílica do anião carboxilato, ou seja, quanto maior for a cadeia alquílica, mais viscoso é o fluido devido ao aumento das interações de Van der Waals^[102]. Assim, é de esperar que o [BE][Hex] seja o LI mais viscoso, seguindo do [BE][Prop] e [BE][AcO], o que se verifica pelo valor de viscosidade obtido. Para o [BE][Hex] obteve-se um valor de viscosidade de 1.21 Pa.s, para o [BE][Prop] de 0.91 Pa.s e para o [BE][AcO] de 0.48 Pa.s.

Do mesmo modo, representou-se a tensão de corte em função da taxa de corte para os LIs baseados no catião didecildimetilamónio (ver Figura 4.12). Sabe-se que, para um fluido apresentar um comportamento característico de fluido Newtoniano, a tensão de corte apresenta uma relação linear com a taxa de corte, tal como mencionado anteriormente. Como não existe uma correlação linear entre a tensão de corte e a taxa de corte, estes LIs não apresentam um comportamento característico de um fluido Newtoniano, apresentando sim um comportamento característico de um fluido não-Newtoniano.

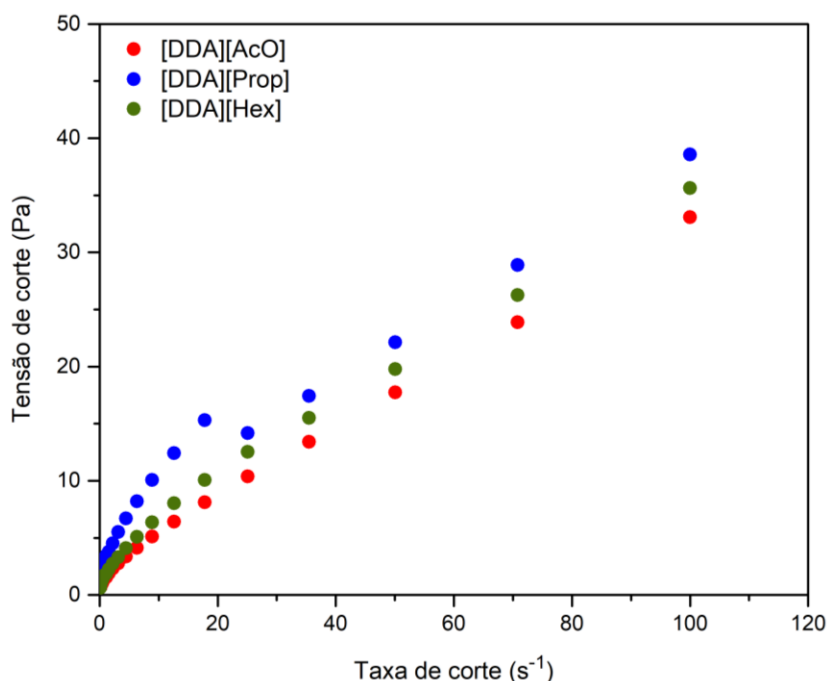


Figura 4.12 - Tensão de corte em função da taxa de corte para os LIs baseados no catião didecildimetilamónio, a 25°C.

Os fluidos não-Newtonianos podem ser caracterizados como sendo reofluídificantes ou reoespessantes, consoante a relação que existe entre a viscosidade e a taxa de corte^[101]. A Figura 4.13 ilustra a relação que existe entre a viscosidade e a taxa de corte para os dados obtidos.

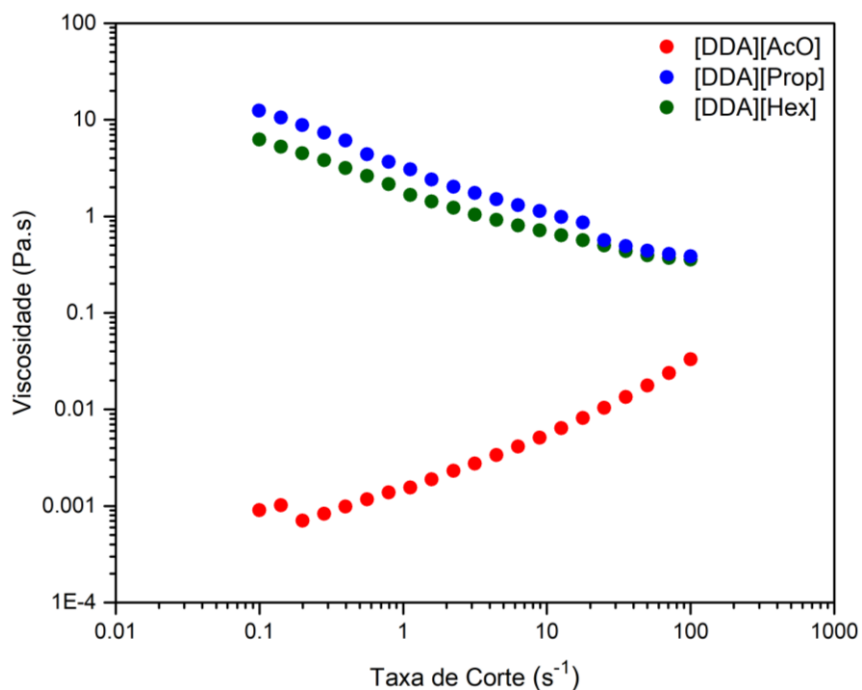


Figura 4.13 – Viscosidade em função da taxa de corte para os LIs baseados no catião didecildimetilamônio, a 25°C.

A deformação de um material pode causar rearranjos microscópicos que conduzam a um aumento ou diminuição das resistências ao escoamento com o aumento da taxa de corte. Pela análise da Figura 4.13 é possível concluir que o [DDA][AcO] apresenta um comportamento característico de um fluido reoespessante, uma vez que a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de corte ^[101]. Em contrapartida, o [DDA][Prop] e [DDA][Hex] apresentam, ambos, um comportamento característico de um fluido reofluidificante, ou seja, a sua viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de corte ^[101].

Num segundo ensaio, a dependência da viscosidade com a temperatura foi estudada, nomeadamente durante o aquecimento, desde a temperatura ambiente até 80°C. A Figura 4.14 ilustra a dependência da viscosidade com a temperatura para os LIs baseados no catião benzetónio.

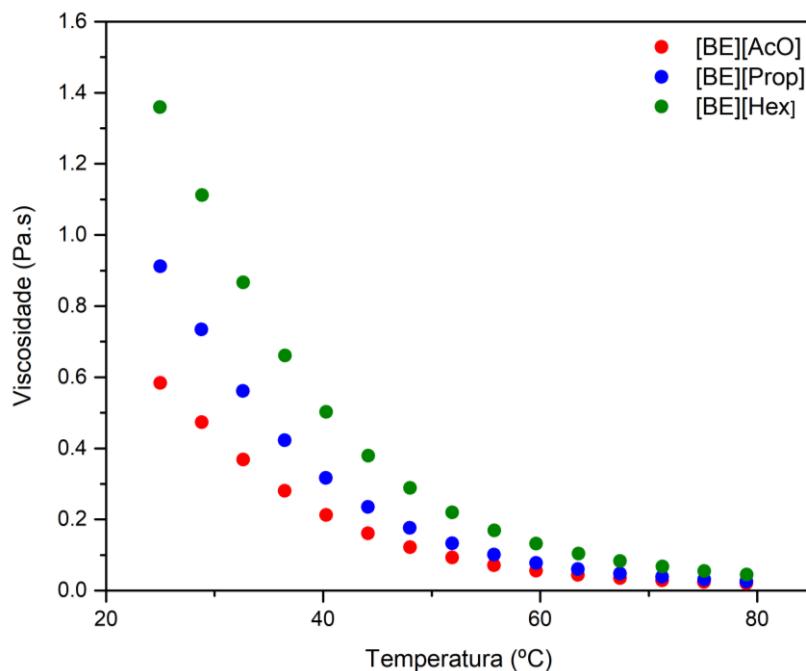


Figura 4.14 - Dependência da viscosidade com a temperatura para os LIs baseados no catião benzetônio, a uma tensão de corte de 20 Pa.

Através da análise da Figura 4.14 é possível perceber que, em todos os LIs, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, tal como esperado. Isto acontece porque o aumento da temperatura afeta as interações entre o catião e o ânion ^[6], aumenta o volume livre entre as moléculas o que diminui o atrito entre elas, que consequentemente diminui a viscosidade. Assim sendo, através da equação linearizada da Lei de Arrhenius adaptada à viscosidade (equação 3.2 da secção 3.2.3.6) é possível obter o valor da energia de ativação para cada LI. Esta energia de ativação pode ser descrita como sendo a energia necessária para os iões se moverem entre si, sendo que este valor pode ser correlacionado com a estrutura do LI ^[103].

A Figura 7.28 da secção 7.1.4 do Anexo I ilustra a relação entre a viscosidade e a temperatura, através da equação de Arrhenius linearizada. Na Tabela 4.4 estão apresentados os valores do teor de água e da viscosidade para três temperaturas diferentes, 25°C, 50°C e 80°C para todos os LIs, e as energias de ativação para os LIs à base do catião benzetônio.

De modo geral, os valores obtidos através do ensaio de dependência da viscosidade com a temperatura foram semelhantes aos obtidos através do ensaio de varrimento de tensão em função da taxa de corte (através do ajuste linear à lei de Newton) realizados a uma temperatura constante (25°C).

Tabela 4.4 - Teor de água e valores de viscosidade obtidos a diferentes temperaturas (25°C, 50°C e 80°C) e à tensão de corte fixa de 20 Pa, e de energia de ativação para os LIs baseado do catião benzetônio.

Líquido iônico	Teor de água (%)	Viscosidade (Pa.s)			Energia de Ativação (kJ mol ⁻¹)
		25 °C	50 °C	80 °C	
[BE][AcO]	1.3 ± 0.1	0.584	0.093	0.020	56.57
[BE][Prop]	1.1 ± 0.1	0.912	0.133	0.026	59.43
[BE][Hex]	0.7 ± 0.1	1.360	0.220	0.045	56.83
[DDA][AcO]	2.1 ± 0.4	0.316	0.111	0.037	-
[DDA][Prop]	1.1 ± 0.1	0.489	0.137	0.046	-
[DDA][Hex]	2.1 ± 0.3	0.338	0.120	0.039	-

Para além do tamanho da cadeia alquílica também a presença de água afeta a viscosidade do LI, que geralmente diminui com o aumento do teor de água ^[104]. A viscosidade dos LIs baseados no catião benzetônio varia com a seguinte ordem: [BE][AcO] < [BE][Prop] < [BE][Hex], esta tendência pode ser justificada pelo efeito do aumento do tamanho da cadeia alquílica do anião carboxilato e da diminuição do teor de água. Assim os valores de viscosidade são, afetados pelo tamanho da cadeia alquílica do anião carboxilato, ou seja, quanto maior for o tamanho da cadeia alquílica, mais viscoso é o fluido devido ao aumento das interações de Van der Waals ^[102] e pelo teor de água, sendo que quanto maior o teor em água, menor será o valor da viscosidade.

É de salientar que inicialmente os LIs preparados apresentam valores de viscosidades distintos, e que com aumento da temperatura esses valores tornam-se bastante próximos (ver Tabela 4.4, por exemplo a 80°C).

Por seu lado, a viscosidade dos LIs baseados no catião didecildimetilamónio varia com a seguinte ordem: [DDA][AcO] < [DDA][Hex] < [DDA][Prop], sendo que neste caso, o teor de água na estrutura do LI teve mais influência nos valores de viscosidade do que o efeito do tamanho da cadeia alquílica. Deste modo, o [DDA][Hex] apresenta valores de viscosidade inferiores ao [DDA][Prop] provavelmente por apresentar maior quantidade de água na sua estrutura. Porém, comparando os valores de viscosidade para o [DDA][AcO] e [DDA][Hex], que apresentam o mesmo teor de água, o valor da viscosidade aumenta com o aumento do tamanho da cadeia alquílica do anião carboxilato.

De modo geral, os LIs baseados no catião didecildimetilamônio apresentam um valor de viscosidade bastante inferior em comparação com os LI baseados no catião benzetônio, que pode ser explicado pela estrutura do catião. A presença de hidrocarbonetos aromáticos torna a estrutura mais rígida e, por conseguinte, torna o LI mais viscoso. Como os LI baseados no catião didecildimetilamônio são constituídos por hidrocarbonetos alifáticos, é uma estrutura mais flexível, sendo por isso, torna o LI menos viscoso.

Tal como mencionado anteriormente, a energia de ativação é a energia necessária para os iões se moverem entre si, sendo que este valor pode ser correlacionado com a estrutura do LI. O tamanho dos iões e a presença de interações mais fortes dentro do LI influencia o valor da energia de ativação ^[103]. Quanto maior forem os iões e as interações dentro do LI, maior será a energia de ativação e, consequentemente, mais difícil é a movimentação dos iões ^[104].

4.2. Preparação e caracterização das estruturas poliméricas

Tal como indicado na introdução, existem vários fatores que podem influenciar a dissolução da celulose e da quitina nos LIs. Deste modo, foram realizados ensaios de dissoluções a diferentes condições experimentais com o objetivo de otimizar temperatura, tempo e percentagem de biopolímero. As temperaturas testadas foram 80°C e 100°C, durante 4h, 8h, 12h, 14h e 24h, e com uma percentagem mássica (%p/p) entre 1 a 5%. Com base na literatura, sabe-se que o aumento da temperatura enfraquece as ligações de hidrogénio entre as cadeias da celulose, promovendo a sua dissolução [105]. No entanto, é necessário ter em conta a estabilidade térmica dos LIs de modo a que não haja degradação. Segundo estudos anteriores, o [C₄mim]Cl foi capaz de dissolver uma pequena quantidade de celulose a 70°C, sendo que esta quantidade aumentou quando se aumentou a temperatura de dissolução para os 100°C [61]. Assim, optou-se por escolher as temperaturas de 80°C e 100°C, de modo a perceber a capacidade de dissolução dos LIs sintetizados com o aumento da temperatura.

Num primeiro passo, dissolveu-se a celulose nos LIs baseados no catião benzetónio e verificou-se que a 80°C e durante 24h, estes LIs não foram capazes de dissolver 1 %p/p de celulose. Assim, aumentou-se a temperatura para 100°C. A esta temperatura, observou-se que a celulose dissolveu parcialmente num período de 4h, tendo-se optado por aumentar o tempo de dissolução para 8h e 12h, sendo que, a estes tempos de dissolução, os LIs continuaram a não dissolver a celulose na sua totalidade. De seguida, aumentou-se novamente o tempo de dissolução para 14h, tendo-se verificado que o LI era capaz de dissolver a celulose sem ocorrer degradação. Num último teste, aumentou-se o tempo de dissolução para 24h, tendo-se verificado a degradação da mistura LI e celulose.

Posteriormente dissolveu-se a celulose nos LIs baseados no catião didecildimetilamónio. Contrariamente aos LIs baseados no catião benzetónio, estes LIs foram capazes de dissolver a celulose com um menor tempo de dissolução.

Na Tabela 4.5 estão apresentadas as condições testadas para a dissolução de 4 %p/p de celulose nos LIs sintetizados. Importa mencionar que nas condições experimentais anteriormente mencionadas os LIs foram capazes de dissolver até 4 %p/p de celulose, sendo que a 5 %p/p a celulose já era dissolvida parcialmente.

Tabela 4.5 - Resumo das condições experimentais testadas para a dissolução de 4 %p/p de celulose nos LIs.

LIs baseado no catião	Condições experimentais		Resultado
Benzetónio	100°C	80°C, 24h,	Insolúvel e Sem Degradação
		4h – 12h	Dissolução parcial, Sem Degradação
		14h	Dissolução, Sem Degradação
		24h	Degradação
Didecildimetilamónio	100°C	4h	Dissolução, Sem Degradação

Assim sendo, optou-se por escolher, como condições ótimas 100°C e 14h para os LIs baseados no catião benzetónio, e 100°C e 4h para os LIs baseados no catião didecildimetilamónio.

A dissolução da celulose resulta, essencialmente, da capacidade que o anião do LI tem em quebrar as fortes ligações de hidrogénio presentes no biopolímero. De acordo com a literatura, foi verificado que a capacidade de dissolução da celulose aumenta com o aumento da basicidade do anião (valor correspondente ao pKa dos ácidos conjugados) ^[106 – 108]. Tendo em conta o valor de pKa dos ácidos conjugados (ácido acético: pKa = 4.76; ácido propiónico: pKa = 4.87 e ácido hexanóico: pKa = 4.88) seria de esperar que os LIs com o anião hexanoato dissolvessem a celulose mais facilmente. No entanto, é necessário ter em conta outros fatores, como por exemplo o tamanho da cadeia alquílica que pode facilitar ou dificultar a dissolução assim como a estabilidade do ácido conjugado que se forma ^[107, 108].

Após os testes de dissolução, realizou-se o método de inversão de fase, a fim de formar uma estrutura polimérica, tendo-se obtido estruturas poliméricas tanto na forma de filme como na forma de gel. Assim, para todos os LIs sintetizados procedeu-se à dissolução de 1 %p/p e 4 %p/p de celulose, uma vez que em estudos preliminares e para o mesmo LI, foram obtidas estruturas poliméricas na forma de filme ou gel consoante a percentagem de celulose.

No caso do [BE][Prop], [BE][Hex], [DDA][Prop] e [DDA][Hex] foi possível dissolver 1 %p/p de celulose, porém, quando se realizou a inversão de fase, a mistura acabou por dispersar, impedindo a formação de uma estrutura polimérica. Nas Tabelas 4.6 e 4.7 estão apresentadas o tipo de estrutura polimérica obtida consoante o LI e a percentagem de massa de celulose.

Tabela 4.6 - Estruturas poliméricas obtidas para LIs baseados no catião benzetônio consoante a percentagem de celulose.



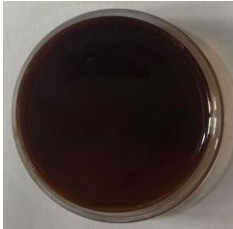

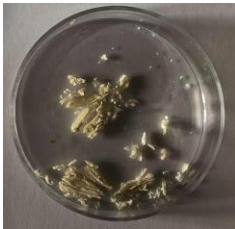



Líquido iónico	Estrutura polimérica obtida	
	1 %p/p celulose	4 %p/p celulose
[BE][AcO]	 Gel	 Gel
[BE][Prop]	Não foi possível formar estrutura polimérica/ Dispersou	 Gel
[BE][Hex]	Não foi possível formar estrutura polimérica/ Dispersou	 Gel

Tabela 4.7 - Estruturas poliméricas obtidas para LIs baseados no catião didecildimetilamônio consoante a percentagem de celulose.

Líquido iónico	Estrutura polimérica obtida	
	1 %p/p celulose	4 %p/p celulose
[DDA][AcO]		
	Filme	Filme
[DDA][Prop]	Não foi possível formar estrutura polimérica/ Dispersou	
		Filme
[DDA][Hex]	Não foi possível formar estrutura polimérica/ Dispersou	
		Gel

No caso dos LIs sintetizados nesta dissertação, verificou-se que estes apresentam a capacidade para dissolver a celulose e produzir diferentes estruturas poliméricas, como filmes e géis, através do método de inversão de fase, usando água como anti-solvente no banho de coagulação. No caso dos LIs baseados no catião benzetónio, foram obtidas estruturas poliméricas na forma de gel, independentemente da percentagem mássica de celulose e do anião usado. No caso dos LIs baseados no catião didecildimetilamónio, estes formaram estruturas poliméricas na forma de filmes e gel, sendo que esta última estrutura foi obtida quando se utilizou o anião hexanoato.

A fim de confirmar a composição da estrutura polimérica obtida realizou-se FTIR-ATR, de modo a verificar se a estrutura polimérica apresenta na sua composição celulose, mas também o LI e se ocorreu ou não a formação de alguma ligação entre eles. Nas Figuras 4.15 e 4.16 estão apresentados os espectros de FTIR de todas as estruturas poliméricas obtidas.

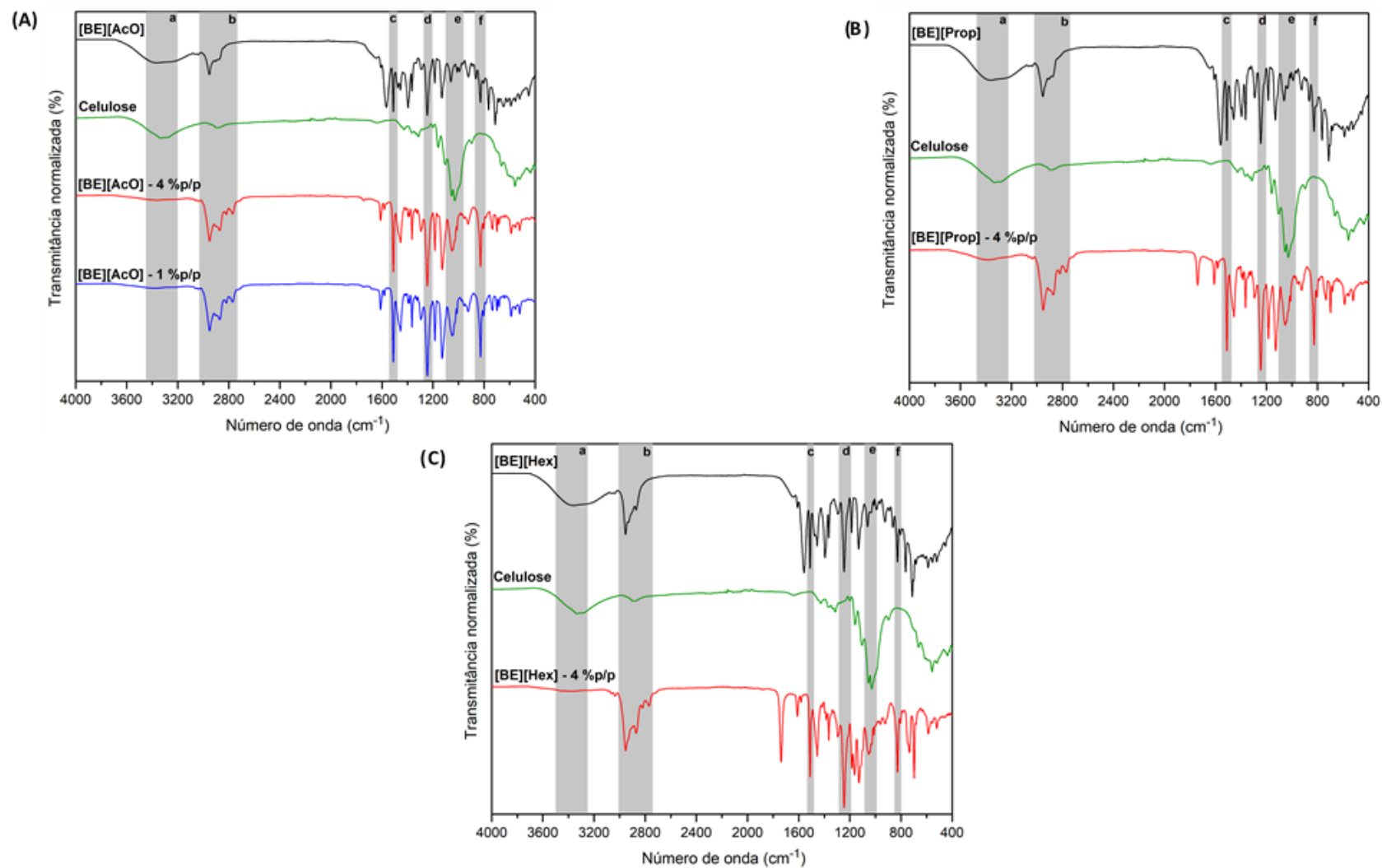


Figura 4.15 - Espectro de FTIR de (A) [BE][AcO], (B) [BE][Prop] e (C) [BE][Hex], celulose e das estruturas poliméricas obtidas.

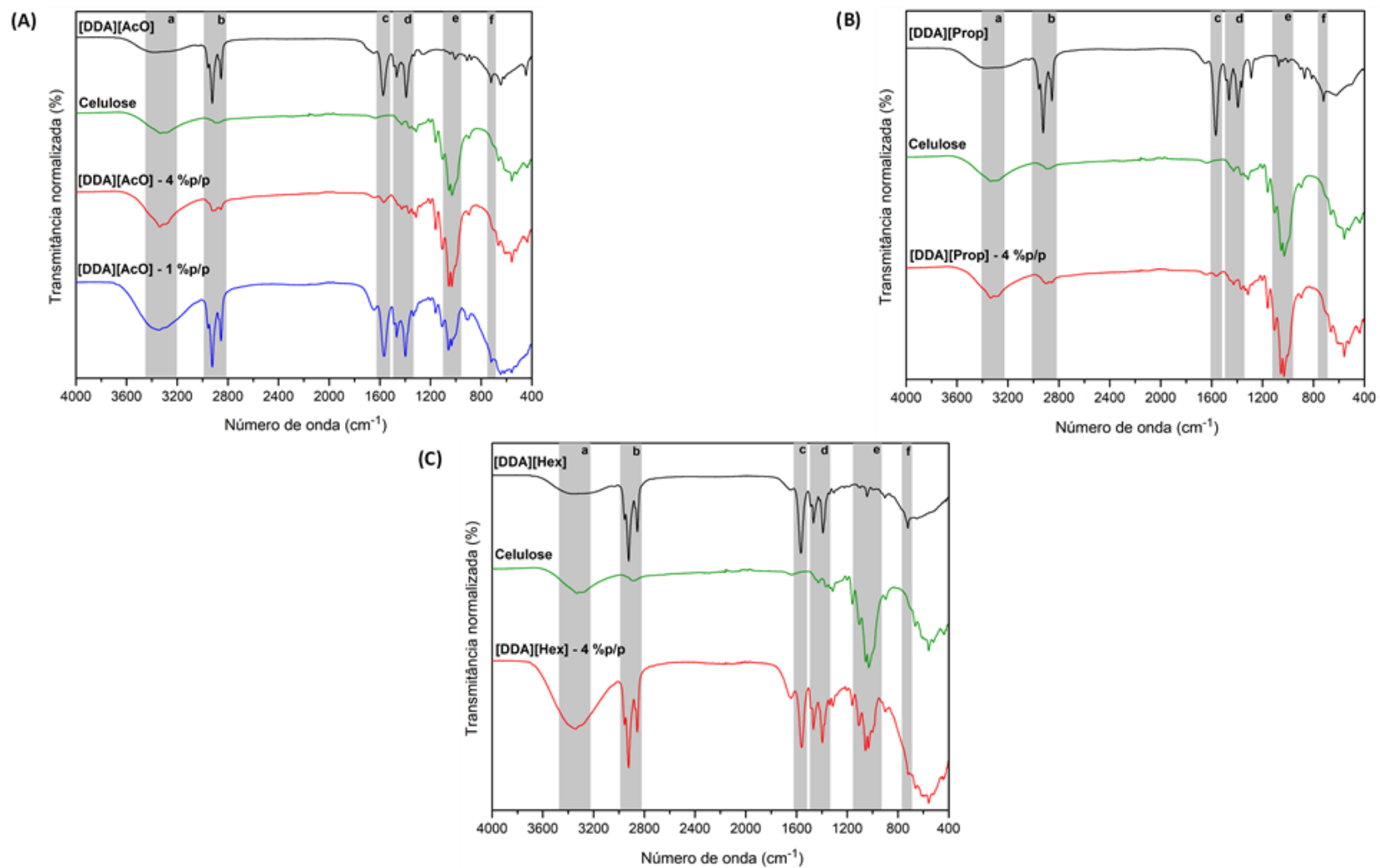


Figura 4.16 - Espectro de FTIR-ATR de (A) [DDA][AcO], (B) [DDA][Prop] e (C) [DDA][Hex], celulose e das estruturas poliméricas obtidas.

O espectro da celulose apresenta uma banda a 3336 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração da ligação O-H (alongamento), característico dos grupos hidroxilos, uma banda a 2894 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração da ligação C-H (*alongamento*), característico das ligação C-H presentes na estrutura da celulose e uma banda a 1034 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração da ligação C-O-C (alongamento), característico das ligações β ($1 \rightarrow 4$) – glicosídicas [84, 109 – 111]

Nos espectros de [BE][AcO] com 1 %p/p e 4 %p/p de celulose e nos espectros de [BE][Prop] e [BE][Hex], ambos com 4 %p/p de celulose, é possível observar tanto a presença de LI como de celulose, uma vez que, em todos os espectros, existem bandas característicos tanto do LI como da celulose. As bandas a 2955 cm^{-1} , 2867 cm^{-1} , 2816 cm^{-1} e 2770 cm^{-1} , (banda (b)) são características do LI e da celulose, as bandas a 1510 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} e 827 cm^{-1} (banda (c), (d) e (f), respetivamente) são características do LI e a banda a 1047 cm^{-1} (banda (e)) é característica da celulose.

No espectro de [DDA][AcO] com 1 %p/p de celulose é possível observar que existe celulose e LI na sua estrutura, devido à existência de bandas características. No espectro de [DDA][AcO] e [DDA][Prop] com 4 %p/p de celulose é possível observar que grande parte da sua estrutura é celulose, embora ainda haja presença de LI, porque mesmo apresentando pouca intensidade, a banda a 1570 cm^{-1} e 1565 cm^{-1} , respetivamente (banda (c)) é característica do LI. No espectro de [DDA][Hex] com 4 %p/p de celulose é possível observar tanto a presença de celulose como de LI, pela identificação das bandas características.

Em suma, através da análise dos espectros de FTIR-ATR é possível concluir que a estrutura polimérica obtida contém na sua estrutura celulose e LI, embora nalguns casos este último esteja em pouca quantidade, perceptível pela pouca intensidade da banda característica.

De modo a saber a estabilidade térmica das estruturas poliméricas desenvolvidas foi realizado TGA. Pela análise do termograma da celulose, apresentado na Figura 7.29 da secção 7.1.5 do Anexo II, é possível observar que o processo de decomposição acontece numa só etapa, com início a 247°C e término a 458°C , apresentando uma perda de massa de ca. 76%. A ligeira perda de massa inicial pode ser justificada pela evaporação de resíduos de água, sendo que a celulose se mantém estável até aos 290°C . No entanto, verifica-se que a celulose não se degrada totalmente na gama de temperaturas usadas e que a partir dos 474°C , ca. 22% da massa inicial da celulose se mantém constante com o aumento da temperatura.

As Figuras 4.17 e 4.18 ilustram a decomposição das estruturas poliméricas preparadas usando Lis baseados nos catiões benzetónio e didecildimetilamónio, respetivamente, com o aumento da temperatura. Na Tabela 4.8 estão apresentadas as temperaturas onde ocorre perda de 5% da massa inicial ($T_{5\%,\text{ inicial}}$) e do ponto de inflexão (T_{dec}) para as estruturas poliméricas obtidas.

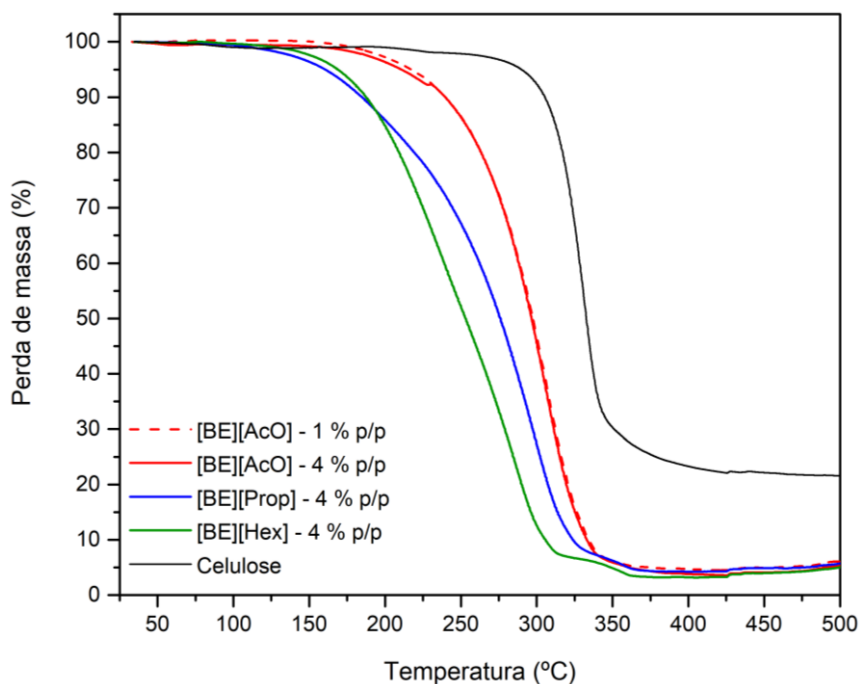


Figura 4.17 - Termograma obtido através da análise por TGA das estruturas poliméricas dos LIs baseados no catião benzetônio bem como da celulose, utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min^{-1} e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 500°C .

Pela análise dos termogramas apresentados na Figura 4.17 é possível observar que as estruturas poliméricas usando o [BE][AcO] com 1 %p/p e 4%p/p de celulose apresentam só uma etapa de decomposição, contrariamente às estruturas [BE][Prop] e [BE][Hex], ambas com 4 %p/p de celulose, que apresentam duas etapas de composição, sendo que na segunda etapa a perda de massa é bastante inferior à perdida na primeira etapa.

As estruturas poliméricas [BE][AcO] com 1 %p/p e 4%p/p de celulose apresentam uma curva termogravimétrica bastante semelhante entre si. Para o [BE][AcO] com 1 %p/p de celulose, a decomposição ocorreu até aos 395°C e para o [BE][AcO] com 4 %p/p ocorreu até aos 389°C , ambas com perda de massa de ca. 95%. Após atingir a temperatura de 392°C , ambas as estruturas apresentavam ca. 4% da massa inicial que não se decompôs com o aumento da temperatura.

No caso da estrutura [BE][Prop] com 4 %p/p de celulose a primeira etapa de decomposição ocorreu entre os 51°C e os 335°C , com uma perda de massa de ca. 92%, enquanto que na segunda etapa de decomposição a perda de massa foi menor, ca. 3%, tendo sido observada entre os 334°C e os 408°C . Para a estrutura [BE][Hex] com 4 %p/p de celulose a primeira etapa de decomposição ocorreu entre os 64°C e os 319°C , apresentando uma perda de massa de ca. 93%, sendo que na segunda etapa a perda de massa foi bastante inferior, ca. 4%, tendo sido observada entre os 319°C e os 379°C .

É possível verificar que as estruturas poliméricas são consideradas termicamente estáveis a temperaturas até aos 150°C, apresentando menos estabilidade que a celulose, que se mantém estável até aos 290°C.

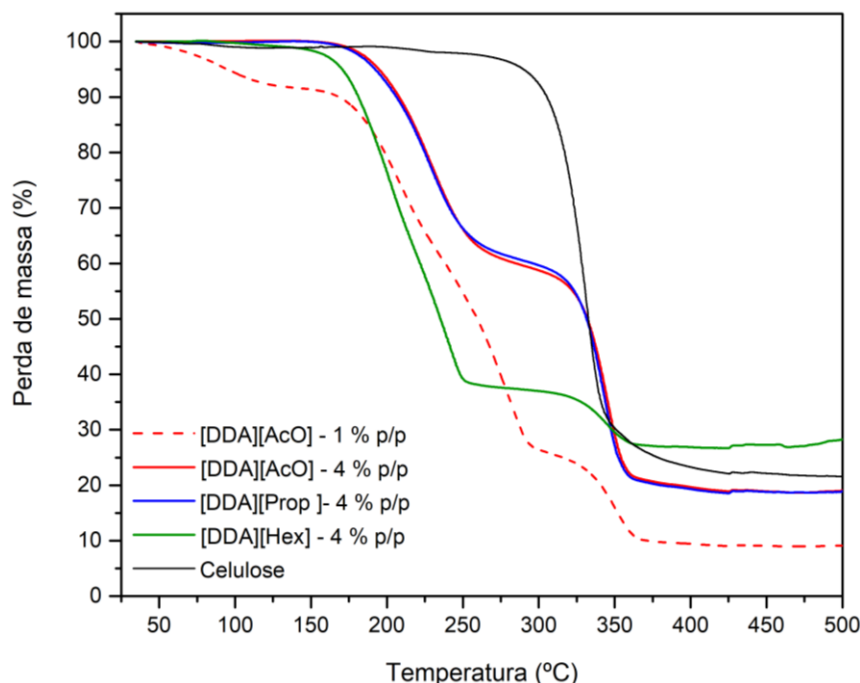


Figura 4.18 - Termograma obtido através da análise por TGA das estruturas poliméricas dos LIs baseados no catião didecildimetilamônio bem como da celulose, utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50mL min⁻¹ e uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 500°C. .

Pela análise da Figura 4.18 é possível observar que, tal como nos LIs, as estruturas poliméricas baseadas no catião didecildimetilamônio apresentam duas etapas de decomposição. No caso do [DDA][AcO] com 1 %p/p de celulose existe uma perda de massa inicial que poderá estar associada à evaporação de água residual presente na amostra, sendo que a primeira etapa de decomposição ocorre entre os 144°C e os 308°C com uma perda de massa de ca. 66% e a segunda etapa ocorre entre os 308°C e os 378°C com uma perda de massa de ca. 16%.

No caso do [DDA][AcO] e [DDA][Prop] ambos com 4 %p/p de celulose, a curva termogravimétrica é muito semelhante. Para ambas as estruturas, a primeira etapa de decomposição ocorre entre os 143°C e os 293°C, apresentando uma perda de massa de ca. 40% para ambas as estruturas e, a segunda etapa começa a 289°C e termina a 426°C, sendo que se perdeu ca. 42% da massa inicial. A primeira etapa para o [DDA][Hex] com 4 %p/p de celulose começou a 102°C e terminou a 289°C, apresentando uma perda de massa de ca. 63% e a segunda etapa apresentou uma perda de massa menor ca. 10%, tendo começado a 289°C e terminado a 381°C. As estruturas com 4 %p/p de celulose mostraram-se estáveis a temperaturas que variam de 170°C até 195°C.

Após os 400°C, as estruturas poliméricas preparadas com LIs baseados no catião didecildimetilamónio não se decompõem com o aumento da temperatura, apresentado ca. 10%, 20% e 27% da sua massa inicial. É possível verificar que as estruturas poliméricas com 4 %p/p de celulose são consideradas termicamente estáveis a temperaturas até aos 200°C, apresentando menos estabilidade que a celulose, que se mantém estável até aos 290°C. A estrutura [DDA][AcO] com 1 %p/p de celulose apresenta estabilidade térmica até aos 50°C.

Tabela 4.8 - Temperatura inicial onde ocorre 5% da perda de massa inicial ($T_{5\%, \text{ inicial}}$) e temperatura do ponto de inflexão (T_{dec}) das estruturas poliméricas obtidas a partir do TGA.

LIs	% celulose	Estrutura polimérica obtida	T 5%, inicial (°C) ^a	T dec (°C) ^b
[BE][AcO]	1 %p/p	Gel	217.32	307.86
[BE][AcO]	4 %p/p		210.77	306.08
[BE][Prop]			160.45	298.85
[BE][Hex]			168.95	239.33
[DDA][AcO]	1 %p/p	Filme	94.74	209.96
[DDA][AcO]	4 %p/p		194.61	229.26
[DDA][Prop]			192.19	228.28
[DDA][Hex]		Gel	170.67	202.65
Celulose			289.86	331.90

a – temperatura inicial onde ocorre 5% da massa inicial ($T_{5\%, \text{ inicial}}$); b – temperatura do ponto de inflexão (T_{dec})

Pela análise da Tabela 4.8 é possível verificar que a estabilidade térmica das estruturas poliméricas obtidas é superior à estabilidade térmica dos respetivos LIs puros (ver Tabela 4.1). O aumento da estabilidade térmica pode ser justificado pela presença da celulose na estrutura, uma vez que a celulose é estável a altas temperaturas.

Uma vez que os catiões escolhidos para a síntese dos LIs apresentam propriedades antimicrobianas e antibacterianas e a celulose apresenta propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade, uma das possíveis aplicações destas estruturas poliméricas é na área da biomedicina, nomeadamente e a título de exemplo, na libertação controlada de fármacos através da pele. O facto de todas as estruturas continuarem estáveis a temperaturas altas, pode significar que as estruturas poliméricas obtidas seriam resistentes e estáveis para este tipo de aplicação, visto que as temperaturas corporais variam entre 36° e 40°C^[112, 113] e, por tanto, estas estrutura só têm de se mostrar estáveis e resistentes nesta gama de temperaturas.

De modo a obter informações sobre as propriedades térmicas das estruturas poliméricas obtidas realizou-se DSC. Na Figura 7.39 na secção 7.1.6 do Anexo II está apresentado o termograma da celulose. Pela análise do termograma da celulose é possível identificar que, no primeiro ciclo de aquecimento, existe um pico endotérmico com grande intensidade que pode ser atribuído à remoção da maior parte da água presente na amostra. Nos ciclos seguintes não se observa nenhum evento térmico no intervalo de temperaturas utilizadas (- 90°C até 120°C). No entanto, na literatura é reportado que o valor da temperatura de transição vítrea para a celulose é, aproximadamente, 220°C ^[114] e, por esta razão, não se observa nenhum evento térmico nas condições utilizadas neste trabalho.

Na Figura 4.19 está representado o termograma da estrutura polimérica [BE][AcO] com 1 %p/p de celulose. Nas Figuras 7.40, 7.41 e 7.42 da secção 7.1.6 do Anexo II estão apresentados os termogramas do [BE][AcO], [BE][Prop] e [BE][Hex] com 4 %p/p de celulose, respetivamente.

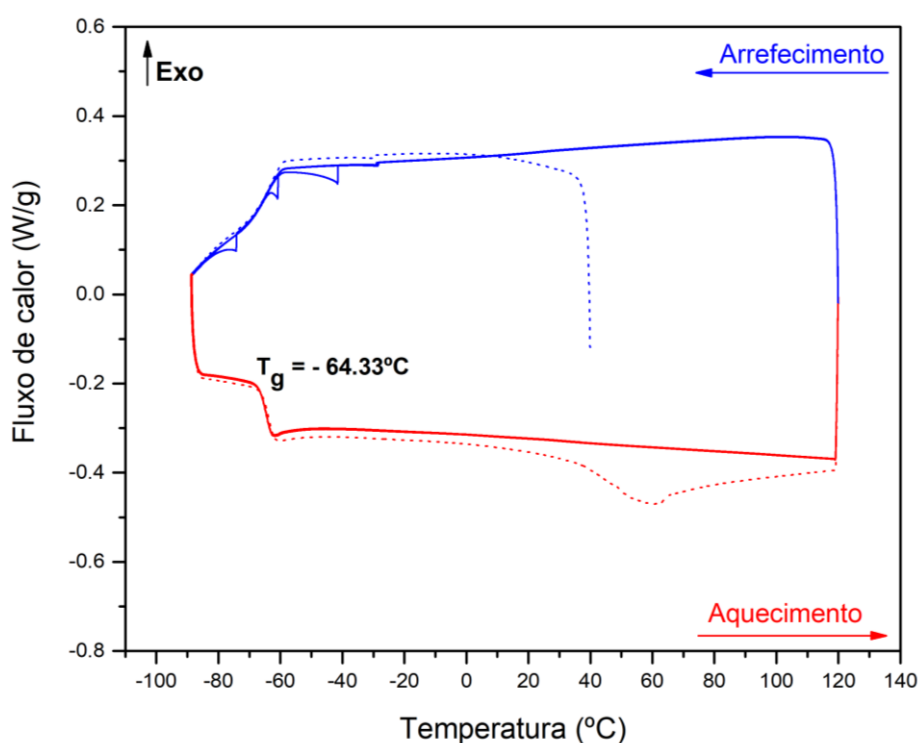


Figura 4.19 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][AcO] com 1 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C min⁻¹ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C, onde a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a ponteeado representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.

No termograma obtido por DSC e apresentado na Figura 4.19 é possível visualizar, no primeiro ciclo, uma descontinuidade no fluxo de calor que pode ser atribuída a transição vítrea ($T_{g-mid} \approx -63.48^\circ\text{C}$), seguido de um pico endotérmico que pode ser atribuído à remoção de solvente ainda presente na estrutura. No entanto, não se observa um deslocamento significativo da T_g nos ciclos subsequentes. Para o [BE][AcO] e [BE][Prop] ambos com 4 %p/p de celulose, o comportamento térmico é semelhante, sendo que se observa uma $T_{g-mid} \approx -66.01^\circ\text{C}$ e $T_{g-mid} \approx -73.48^\circ\text{C}$, respectivamente. No caso de [BE][Hex] com 4 %p/p de celulose não se verifica nenhum evento térmico nas condições experimentais utilizadas.

Nas Figuras 4.20 e 4.21 estão representados os termogramas obtidos por DSC das estruturas poliméricas [DDA][AcO] com 1 %p/p de celulose e [DDA][Hex] com 4 %p/p de celulose, respectivamente. Os termogramas obtidos por DSC das estruturas [DDA][AcO] e [DDA][Prop], ambas, com 4 %p/p de celulose, estão apresentados nas Figuras 7.43 e 7.44 da secção 7.1.6 do Anexo II, respectivamente.

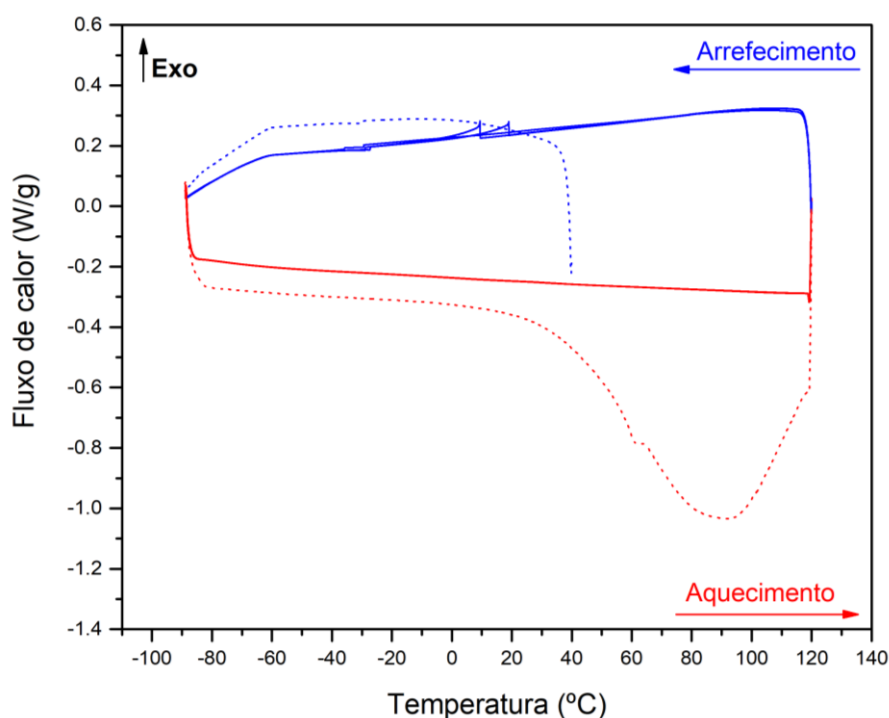


Figura 4.20 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][AcO] com 1 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C . A linha a pontado representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.

No termograma obtido por DSC da estrutura [DDA][AcO] com 1 %p/p de celulose, apresentado na Figura 4.20, é possível observar, no primeiro ciclo de aquecimento, um pico endotérmico que pode ser justificado pela remoção de água ainda presente na amostra. Nos ciclos subsequentes não se observa nenhum evento térmico no intervalo de temperaturas utilizado (-90°C a 120°C).

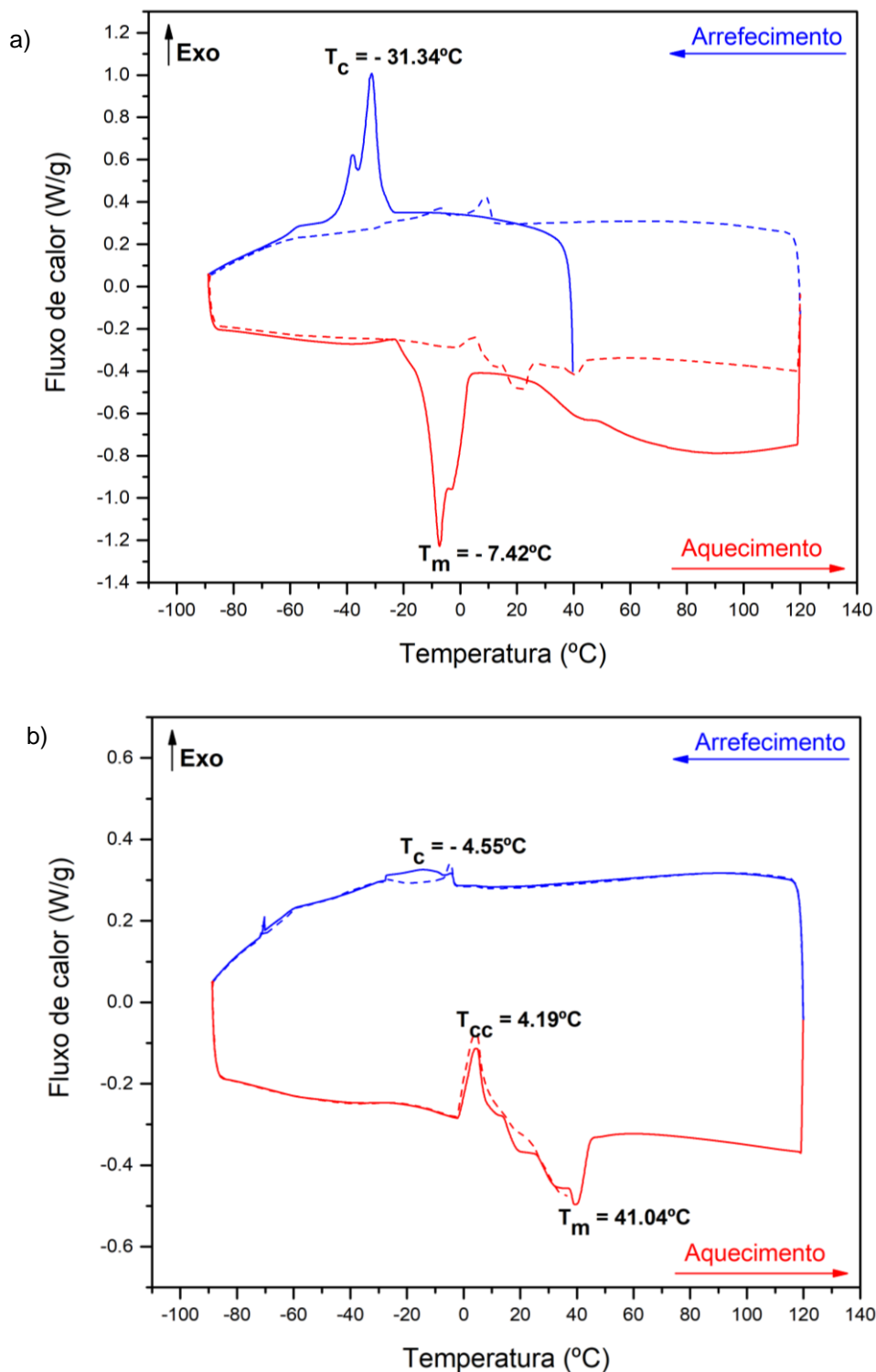


Figura 4.21 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][Hex] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C , onde a) representa os eventos térmicos do primeiro e segundo ciclo, sendo que os valores apresentados correspondem ao primeiro ciclo e b) os eventos térmicos do terceiro e quarto ciclo, sendo que os valores apresentados correspondem ao terceiro ciclo.

A estrutura polimérica obtida usando o [DDA][Hex] e com 4 %p/p de celulose apresenta um comportamento térmico particular e o termograma obtido por DSC encontra-se apresentado na Figura 4.21. No primeiro ciclo de arrefecimento observa-se uma cristalização a $T_c \approx -31.34^\circ\text{C}$, sendo que esta fração que cristaliza é depois fundida no ciclo de aquecimento a $T_m \approx -7.42^\circ\text{C}$ e, neste mesmo ciclo, observa-se um segundo pico endotérmico que pode ser atribuído à remoção de água ainda presente na estrutura. Nos ciclos seguintes observa-se que pequenas frações da amostra cristalizam de diferentes formas no arrefecimento e consequentemente, observa-se vários picos endotérmicos no aquecimento que podem ser associados a fusão dessas mesmas frações. No terceiro ciclo, observa-se também que uma fração da amostra cristaliza no arrefecimento e no aquecimento subsequente observa-se uma cristalização fria ($T_{cc} \approx -4.19^\circ\text{C}$), indicando que ultrapassamos a transição vítrea e que essa fração amorfa acabou por cristalizar. Além disso, observa-se a presença de múltiplos picos endotérmicos que podem ser atribuídos à fusão das várias formas cristalinas. Este comportamento térmico, é semelhante ao observado para o [DDA][Hex], indicando a sua presença na estrutura polimérica obtida.

No caso das estruturas [DDA][AcO] e [DDA][Prop], ambas, com 4 %p/p de celulose e após a remoção da água no primeiro ciclo de aquecimento, não se verifica qualquer evento térmico nas condições experimentais utilizadas. Este comportamento térmico é semelhante ao observado para a celulose, o que indica que a presença de celulose na estrutura polimérica.

As propriedades reológicas das estruturas poliméricas formadas foram estudadas aplicando testes oscilatórios. Para cada uma das estruturas, foram realizados dois testes oscilatórios diferentes – varrimento de tensão e varrimento de frequência.

O teste de varrimento de tensão mede os módulos elástico e viscoso, G' e G'' (Pa), respetivamente em função da tensão de corte, σ (Pa) com o objetivo de determinar a zona de viscoelasticidade linear, isto é, a zona onde os dois módulos são constantes e independentes da tensão.

Pela análise dos resultados obtidos nos testes de varrimento de tensão, apresentados nas Figuras da secção 7.1.7 do Anexo II, é possível observar diferentes zonas de viscoelasticidades lineares. Assim, a tensão escolhida para a realização do varrimento de frequências variou consoante as amostras. Para as estruturas compostas por [BE][AcO] e [BE][Prop] ambas com 4% celulose, utilizou-se uma tensão de 0.5 Pa, para as estruturas compostas por [BE][AcO] e [BE][Hex] com 1 %p/p e 4 %p/p celulose, utilizou-se uma tensão de 0.4 Pa e para a estrutura [DDA][Hex] com 4 %p/p de celulose, a tensão utilizada foi de 50 Pa.

No teste de varrimento de frequência, fixou-se a tensão na zona de viscoelasticidade linear, determinada no varrimento de tensão e mediu-se o módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em função da variação da frequência. Quando se aplica uma tensão, existe energia que é armazenada pela amostra, associada à componente elástica (G') e energia que é dissipada pela amostra, associada à componente viscosa (G'') [6].

As propriedades mecânicas das estruturas podem ser relacionadas com o valor relativo entre os módulos G' e G'' , bem como a sua dependência com a frequência [6]. Se o módulo elástico (G') apresentar valores superiores ao módulo viscoso (G''), a distância entre os módulos for grande (aproximadamente de uma década), e os valores de G' e G'' não variarem com a frequência, então a estrutura apresenta um comportamento semelhante a um gel forte. Caso o módulo elástico (G') apresente valores superiores ao módulo viscoso (G''), as distâncias entre os módulos for pequena e os valores de G' e G'' variarem com a frequência, então a estrutura apresenta um comportamento característico de um gel fraco.

Na Figura 4.22 estão representados os módulos de G' e G'' em função da frequência.

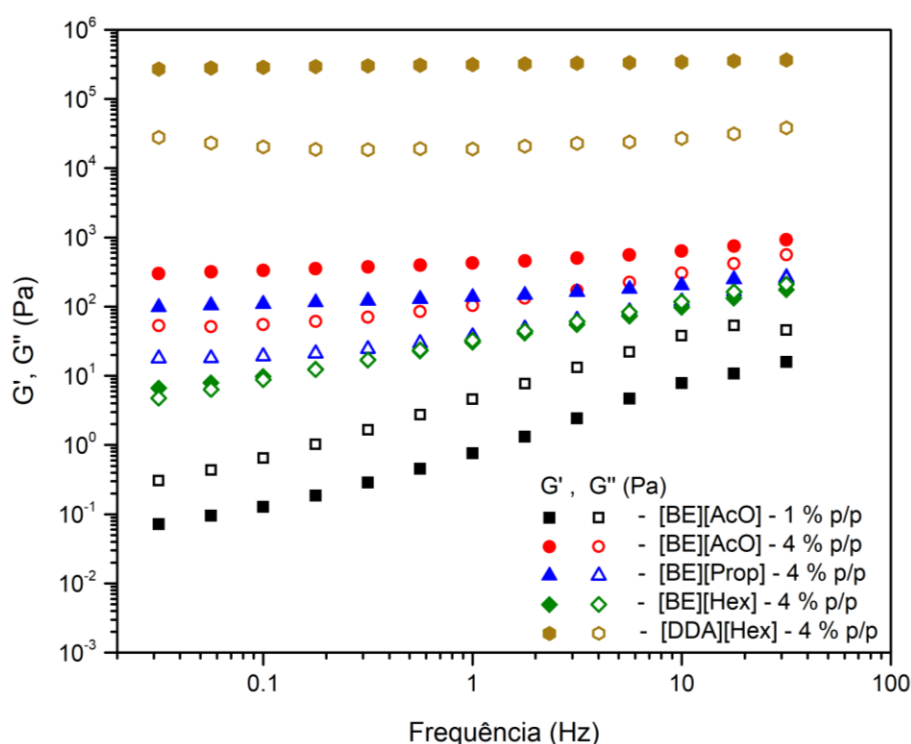


Figura 4.22 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da frequência (Hz).

Pela análise dos resultados apresentados na Figura 4.22 pode-se verificar que as estruturas [BE][AcO] com 1 %p/p e 4 %p/p de celulose, [BE][Prop] e [BE][Hex] ambas com 4 %p/p de celulose apresentam um comportamento característico de um gel fraco. Porém, o [DDA][Hex] com 4 %p/p de celulose apresenta um comportamento característico de um gel forte, isto significa que é bem estruturado e que as forças intermoleculares entre o LI e a celulose são fortes. É possível verificar que as estruturas [BE][AcO], [BE][Prop], [BE][Hex] e [DDA][Hex], todas com 4 %p/p de celulose apresentam um comportamento elástico, uma vez que o módulo G' apresenta valores superiores ao módulo G'' , que é comum para estruturas poliméricas na forma

de gel, independentemente do LI utilizado para a dissolução. Este comportamento reológico é semelhante ao obtido em trabalhos anteriores em que se utilizou LIs baseados no catião colina para preparar estruturas poliméricas a partir do co-polímero CGC [6]. Em contrapartida, a estrutura [BE][AcO] com 1 %p/p de celulose apresenta um comportamento mais viscoso, vez que o módulo G'' apresenta valores superiores ao módulo G' .

Dado que algumas estruturas apresentam alguma fluidez, realizaram-se adicionalmente ensaios de viscosidade a fim de determinar se as amostras apresentavam um comportamento semelhante aos fluidos Newtonianos ou não-Newtonianos. Na Figura 4.23 está representado a viscosidade em função da taxa de corte de [BE][AcO] com 1 %p/p de celulose e [BE][AcO], [BE][Prop] e [BE][Hex] com 4 %p/p de celulose.

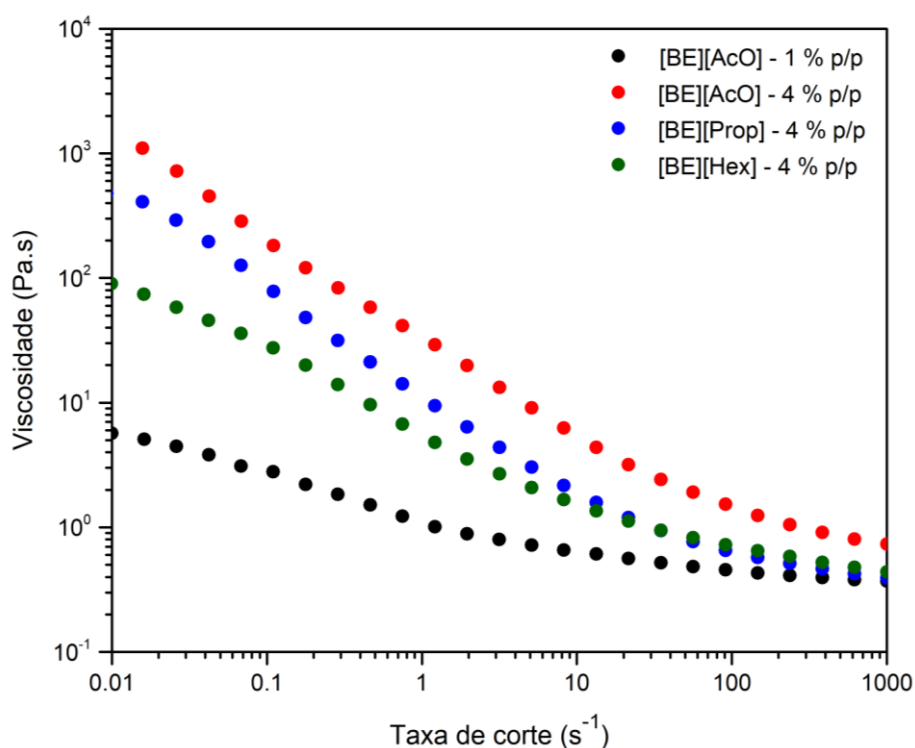


Figura 4.23 - Representação da viscosidade (Pa. s) em função da taxa de corte (s^{-1}), a 25°C.

Pela análise da Figura 4.23 é possível observar que, para todas as estruturas, a viscosidade varia com a taxa de corte e que diminui quando se aumenta a taxa de corte, concluindo que as estruturas obtidas se caracterizam como sendo reofluídificantes, e portanto caracterizam-se como fluidos não-Newtonianos. Comparando as estruturas poliméricas [BE][AcO] com 1 %p/p e 4 %p/p de celulose, verifica-se que a viscosidade aumenta com o aumento da percentagem mássica do biopolímero.

Ao contrário dos LIs baseados no catião benzetônio, que apresentam um comportamento do fluido Newtoniano, as estruturas poliméricas obtidas na forma de géis apresentam um comportamento de fluido não-Newtoniano, que se pode dever ao rearranjo da rede intermolecular da estrutura polimérica ao longo da taxa de corte. De acordo com a literatura, a baixas taxas de corte as cadeias de celulose encontram-se aglomeradas e formam uma rede intermolecular mais entrelaçada e, por isso, mais viscosa e, com o aumento da taxa de corte as cadeias desentrelaçam-se e tendem a alinhar-se umas em relação às outras, tornando a estrutura menos viscosa [115, 116]. A baixas taxas de corte, as estruturas poliméricas apresentam valores de viscosidade superiores aos dos seus LIs, tornando a celulose responsável pelo aumento da viscosidade. Para a mesma percentagem mássica de celulose, a viscosidade varia da seguinte maneira: $[BE][AcO] > [BE][Prop] > [BE][Hex]$. Este resultado é contrário ao obtido para o LIs sem a dissolução da celulose, o que indica que as interações do $[BE][AcO]$ com a celulose são superiores às do $[BE][Prop]$ e $[BE][Hex]$.

Com o objetivo de analisar a morfologia das estruturas poliméricas que formaram filme, realizou-se SEM. Esta técnica permite a observação, com elevada resolução, da superfície e da secção de corte das estruturas poliméricas desenvolvidas. Nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26 são apresentadas as imagens da superfície e da secção de corte para o $[DDA][AcO]$ com 1 %p/p e 4 %p/p de celulose e $[DDA][Prop]$ com 4 %p/p de celulose, respetivamente.

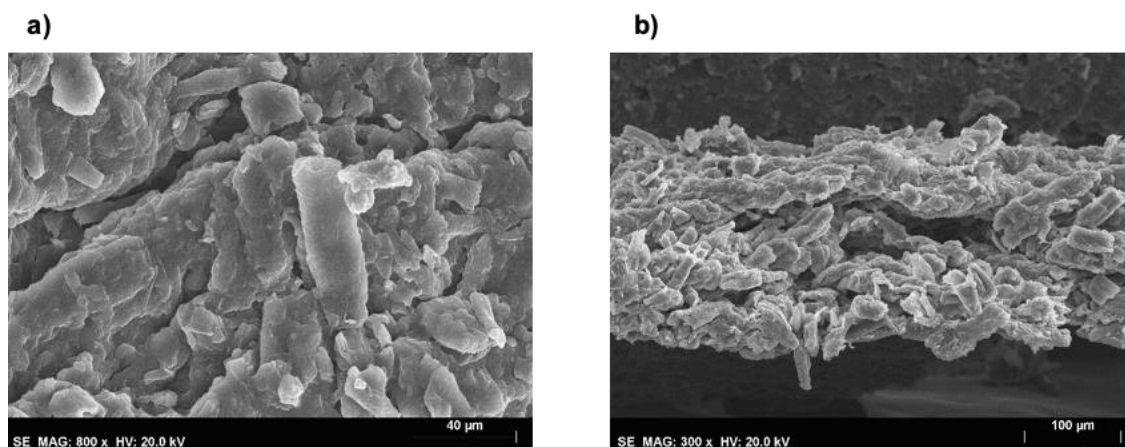


Figura 4.24 - Imagem SEM da a) superfície (x800) e b) secção de corte (x300) de $[DDA][AcO]$ com 1 %p/p de celulose.

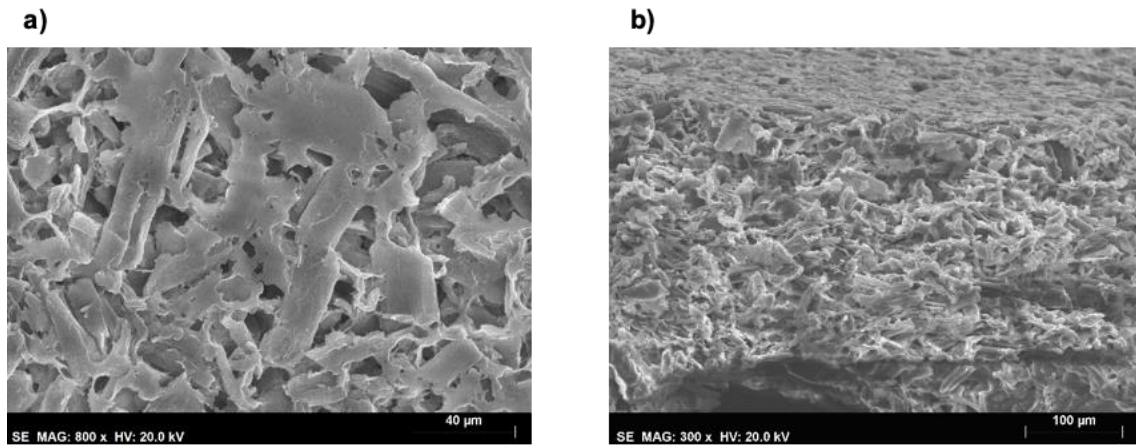


Figura 4.25 - Imagem SEM da a) superfície (x800) e b) secção de corte (x300) de [DDA][AcO] com 4 %p/p de celulose.

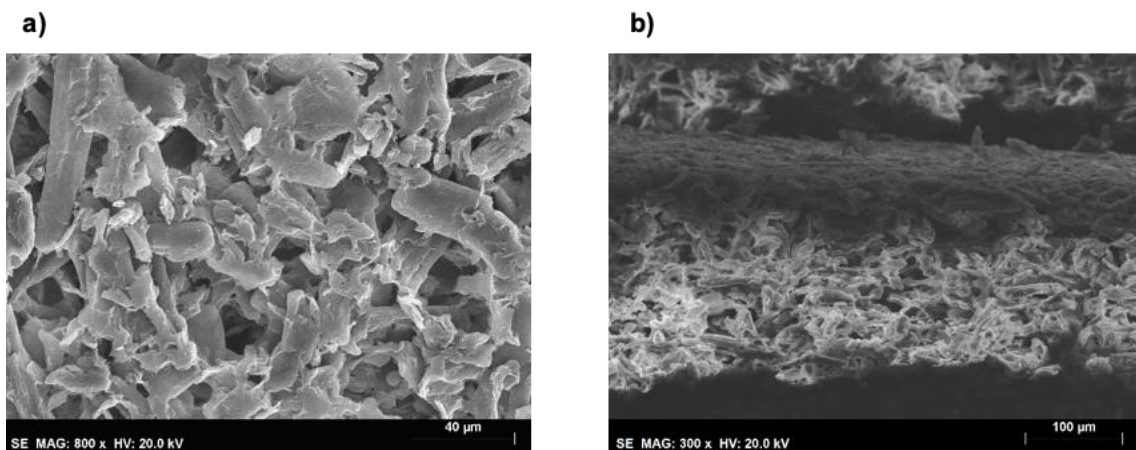


Figura 4.26 - Imagem SEM da a) superfície (x800) e b) secção de corte (x300) de [DDA][Prop] com 4 %p/p de celulose.

Pela análise das imagens microscópicas da superfície e da secção de corte é possível observar que todas as matrizes apresentam uma estrutura fibrosa e porosa. Uma possível aplicação destas estruturas poliméricas seria na área da biomedicina, nomeadamente para revestimentos ou pensos para libertação controlada de fármacos através da pele.

Tendo em conta, os resultados obtidos para a dissolução da celulose com os LIs preparados, foram também realizados ensaios com outro biopolímero – a quitina. Na literatura é indicado que a dissolução da quitina em LIs é influenciada por diversos fatores, entre os quais, as condições de dissolução, a estrutura do LI, as propriedades e a origem da quitina [72]. Os testes de dissolução foram semelhantes aos realizados para a celulose, tendo começado por dissolver 1 %p/p de quitina nos diferentes LIs a 100°C com diferentes tempos. Deste modo, começou-se por dissolver a quitina a uma temperatura de 100°C uma vez que, pelos estudos já realizados, sabe-se que a dissolução da quitina em LIs ocorre a temperaturas altas, nomeadamente entre 80° e 110°C [72]. Após 24h nenhum dos LIs foi capaz de dissolver a quitina. Deste modo, aumentou-se o tempo de dissolução para 48h, e ao fim deste período os LIs continuaram a não dissolver a quitina.

Apesar dos LIs desenvolvidos conseguirem dissolver a celulose, não parecem ser capazes de dissolver a quitina. Uma possível justificação reside no facto de apesar a celulose e a quitina apresentarem uma estrutura muito semelhante, diferem num grupo funcional: a quitina apresenta um grupo acetamida enquanto a celulose um grupo hidroxilo, na mesma posição. As ligações de hidrogénio presentes nos grupos acetamida são muito fortes, em comparação com as ligações de hidrogénio presentes nos grupos hidroxilo da celulose, sendo este o principal obstáculo para a dissolução da quitina nestes LIs [117, 118]. Para além disso, a quitina apresenta uma estrutura cristalina compacta, sendo este outro fator importante para a baixa solubilidade.

5. Conclusão e Trabalho Futuro

O principal objetivo desta dissertação de mestrado foi o desenvolvimento de estruturas poliméricas, a partir da dissolução de biopolímeros em LIs biocompatíveis, LIs esses que apresentem a capacidade de quebrar as ligações de hidrogénio presentes nos biopolímeros e simultaneamente, que apresentem propriedades biológicas, tais como propriedades antimicrobianas e antibacterianas.

Numa primeira fase, procedeu-se à preparação e caracterização de LIs baseados nos catiões benzetónio e didecildimetilamónio, que apresentam propriedades antimicrobianas e antibacterianas, respetivamente. Estes catiões foram combinados com diferentes aniões derivados de ácidos carboxílicos de cadeia linear, nomeadamente o acetato, propionato e o hexanoato. Após averiguar a estrutura dos compostos preparados através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão (^1H RMN) e por Infravermelhos por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (FTIR – ATR) foi possível concluir que obtivemos os LIs desejados, tendo-se obtido valores de proporção catião:anião próximos dos esperados. Através da análise termogravimétrica (TGA), verificou-se que os LIs apresentam menor estabilidade térmica comparativamente ao respetivo sal inicial. Através da análise de DSC, observou-se que os LIs baseados no catião benzetónio apresentam um comportamento característico de líquidos amorfos enquanto os LIs baseados no catião didecildimetilamónio apresentam um comportamento característico de líquidos semi-cristalinos, isto é, apresentam simultaneamente frações amorfas e frações cristalinas. De acordo com os ensaios de viscosidade, os LIs baseados no catião benzetónio apresentam valores de viscosidade mais elevados e um comportamento característico de fluidos Newtonianos enquanto os LIs baseados no catião didecildimetilamónio um comportamento característico de fluidos não-Newtonianos.

Numa segunda fase, realizou-se ensaios de dissolução da celulose microcristalina usando os LIs preparados e observou-se que LIs baseados no catião benzetónio levaram à formação de estruturas poliméricas sob a forma de gel, independentemente da percentagem mássica de celulose e do anião carboxilato utilizado. Por seu lado, os LIs baseados no catião didecildimetilamónio formaram estruturas poliméricas na forma de filme e gel, consoante o anião carboxilato utilizado, sendo que para o hexanoato se formou uma estrutura na forma de gel e para os restantes aniões uma estrutura na forma de filme, o que indica que é possível obter estruturas poliméricas distintas consoante o LI utilizado e a concentração de biopolímero.

De modo geral, e através da análise dos espectros de FTIR-ATR foi possível verificar que as estruturas poliméricas obtidas contêm tanto de celulose como de LI, embora em alguns casos a banda característica de LI apresente pouca intensidade ($\text{C}=\text{O}$, do grupo carboxilato presente no anião). Através da análise termogravimétrica (TGA), foi possível verificar que as estruturas

poliméricas apresentam uma estabilidade superior à estabilidade térmica dos LIs, porém inferior à da celulose sem a presença de LI. Pela análise reológica realizada às estruturas na forma de gel, foi possível verificar que as estruturas baseadas no catião benzetónio apresentaram um comportamento característico de gel fraco, enquanto que as estruturas poliméricas baseadas no catião didecildimetilamónio apresentaram um comportamento característico de gel forte. Pela análise morfológica das estruturas poliméricas na forma de filme através de SEM foi possível verificar que as estas apresentaram uma estrutura fibrosa e porosa.

Adicionalmente, tendo em conta os resultados obtidos para a dissolução da celulose usando os LIs preparados, testou-se também outro biopolímero - a quitina. No entanto, os ensaios preliminares realizados demonstraram que estes LIs não apresentam a capacidade de dissolver a quitina, provavelmente devido às fortes ligações de hidrogénio presentes no grupo acetamida.

Em conclusão, a utilização de LIs com dupla funcionalidade, isto é, por um lado apresentarem a capacidade de dissolver biopolímeros, conferida essencialmente pelo anião, e por outro, desempenharem um papel ativo na libertação de fármacos, devido à presença de um fármaco na sua estrutura, nomeadamente no catião, abriu uma nova perspetiva na utilização de biopolímeros funcionais em aplicações biomédicas.

Tendo em conta o trabalho desenvolvido e de modo a validar a aplicação das estruturas poliméricas obtidas na área biomédica, será necessário realizar ensaios adicionais tais como ensaios de actividade biológica e de citotoxicidade aos LIs usados na dissolução da celulose, mas também das estruturas poliméricas desenvolvidas. Poderá ser feito também uma análise TGA com uma isotérmica, em que a temperatura é mantida constante ao longo do tempo, às estruturas poliméricas obtidas para perceber a durabilidade das mesmas, sem ocorrer perda de atividade biológica. Além disso, como as estruturas poliméricas que formaram filme mostraram-se ser bastante quebradiças, as propriedades mecânicas destas estruturas deverão ser otimizadas. Uma possível solução para ultrapassar esta dificuldade é a incorporação de um plastificante como o glicerol no banho de coagulação durante o método de inversão de fase. No caso de se verificar visualmente o aperfeiçoamento das propriedades mecânicas das estruturas poliméricas desenvolvidas, será necessário realizar ensaios de perfuração com o objetivo de determinar a tensão necessária para quebrar estas estruturas e a sua flexibilidade. Adicionalmente, também será necessário realizar ensaios de permeabilidade a gases.

Por último, e tendo em conta a potencialidade dos LIs desenvolvidos, estes podem ser testados na dissolução de outros biopolímeros como o complexo quitina-glucanos ou o quitosano.

6. Referências Bibliográficas

- [1] B. S. Sekhon, «Ionic liquids : Pharmaceutical and Biotechnological Applications», *Asian J Pharm Biol Res*, vol. 1, n. 3, pp. 395–411, 2011.
- [2] J. Pernak, T. Rzemieniecki, e K. Materna, «Ionic liquids “in a nutshell” (history, properties and development)», *Chemik*, vol. 70, n. 9, pp. 476–480, 2016.
- [3] R. Ferraz, L. C. Branco, C. Prudêncio, J. P. Noronha, e Ž. Petrovski, «Ionic liquids as active pharmaceutical ingredients», *ChemMedChem*, vol. 6, n. 6, pp. 975–985, 2011.
- [4] K. Ghandi, «A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications», *Green Sustain. Chem.*, vol. 4, n. 1, pp. 44–53, 2014.
- [5] F. SARF, «Synthesis, Analysis and Thermoelectrochemical Applications of Ionic Liquids», *Nanomedicine Nanotechnol. Open Access*, vol. 4, n. 2, 2019.
- [6] I. C. Ferreira, D. Araújo, P. Voison, V. D. Alves, A. A. Rosatella, C. A. M. Afonso, F. Freitas e L. A. Neves, «Chitin-glucan complex – Based biopolymeric structures using biocompatible ionic liquids», *Carbohydr. Polym.*, vol. 247, n. 116679, pp. 1–10, 2020.
- [7] M. Moniruzzaman e M. Goto, «Ionic liquids: Future solvents and reagents for pharmaceuticals», *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 44, n. 6, pp. 370–381, 2011.
- [8] I. Abdurrokhman, K. Elamin, O. Danyliv, M. Hasani, J. Swenson, e A. Martinelli, «Protic Ionic Liquids Based on the Alkyl-Imidazolium Cation: Effect of the Alkyl Chain Length on Structure and Dynamics», *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, n. 18, pp. 4044–4054, 2019.
- [9] K. S. Egorova, E. G. Gordeev, e V. P. Ananikov, «Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine», *Chem. Rev.*, vol. 117, n. 10, pp. 7132–7189, 2017.
- [10] S. Santhosh Kumar e S. Ramesh Kumar, «Ionic liquids as environmental friendly cutting fluids - a review», *Mater. Today Proc.*, 2020.
- [11] J. P. Hallett e T. Welton, «Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2», *Chem. Rev.*, vol. 111, n. 5, pp. 3508–3576, 2011.
- [12] P. Kubisa, «Kinetics of radical polymerization in ionic liquids», *Eur. Polym. J.*, vol. 133, n. 109778, pp. 1–10, 2020.
- [13] N. V. Plechkova e K. R. Seddon, «Applications of ionic liquids in the chemical industry», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, n. 1, pp. 123–150, 2008.

- [14] C. M. Gordon, M. J. Muldoon, M. Wagner, C. Hilgers, J. H. Davis, e P. Wasserscheid, «Synthesis and Purification of Ionic Liquids», em *Ionic Liquids in Synthesis*, Weinheim: KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., pp. 7–55, 2002.
- [15] B. Clare, A. Sirwardana, e D. R. MacFarlane, «Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids», em *Ionic Liquids*, Alemanha: Topics in Current Chemistry, pp. 1–40, 2009.
- [16] MacFarlane, M. D., Kar, e J. M. Pringle, «Synthesis of Ionic Liquids», em *Fundamentals of Ionic Liquids: From Chemistry to Applications*, Weinheim: KGaA, : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., pp. 81–102, 2017.
- [17] R. Ferraz, C. Prudêncio, M. Vieira, R. Fernandes, J. P. Noronha, e Z. Petrovski, «Ionic Liquids Synthesis – Methodologies», *Org. Chem. Curr. Res.*, vol. 4, n. 1, pp. 1–2, 2015.
- [18] Merck, «Ion Exchangers», [Online]. Disponível: <https://www.merckmillipore.com/PT/en/analytics-and-sample-preparation/ion-exchanger/xRqb.qB.YsoAAAFD1AV8pwU7,nav?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F> (acedido a 25 de Maio de 2020).
- [19] Merck, «Amberlyst® A26 hydroxide form», [Online]. Disponível: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/542571?lang=pt®ion=PT> (acedido a 28 de Setembro de 2020).
- [20] Merck, «Strongly Acidic Cation Exchanges», [Online]. Disponível: https://www.merckmillipore.com/PT/en/products/analytics-sample-prep/analytical-sample-preparation/ion-exchangers/strongly-acid-cation-exchanger/4Yyb.qB..5sAAAE_QwV3.Lxj,nav (acedido a 25 de Outubro de 2020).
- [21] Merck, «Application of Ion Exchangers», [Online]. Disponível: https://www.merckmillipore.com/PT/en/analytics-and-sample-preparation/ion-exchanger/application-of-ion-exchangers/0Xeb.qB.S8sAAAFCSnhJ3_xC,nav (acedido a 27 de Maio de 2020).
- [22] P. Pinto e M. L. Saraiva, «Ionic Liquid: a pharmaceutical perspective», em *Ionic Liquids: synthesis, characterization and applications*, New York: Nova Science Publishers, pp. 1 – 42, 2014.
- [23] M. Freemantle, *An Introduction to Ionic Liquids*. Royal Society of Chemistry, 2010.
- [24] A. McIntosh, J. Griffith, e J. Gräsvik, «Methods of Synthesis and Purification of Ionic Liquids», em *Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids*, Londres: Imperial College London, pp. 59–99, 2016.
- [25] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, e R. G. Compton, «Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry - A review», *ChemPhysChem*, vol. 5, n. 8, pp. 1106–1120, 2004.

- [26] Q. Zhang, Y. Hua, C. Xu, Y. Li, J. Li, e P. Dong, «Non-haloaluminate ionic liquids for low-temperature electrodeposition of rare-earth metals - A review», *J. Rare Earths*, vol. 33, n. 10, pp. 1017–1025, 2015.
- [27] W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodríguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Davis, Jr. e R. D. Rogers, «The third evolution of ionic liquids: Active pharmaceutical ingredients», *New J. Chem.*, vol. 31, n. 8, pp. 1429–1436, 2007.
- [28] B. Kudłak, K. Owczarek, e J. Namieśnik, «Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—a review», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, n. 16, pp. 11975–11992, 2015.
- [29] S. K. Singh e A. W. Savoy, «Ionic liquids synthesis and applications: An overview», *J. Mol. Liq.*, vol. 297, n. 112038, pp. 1–23, 2020.
- [30] Sigma-Aldrich, «Ionic Liquid», *ChemFiles*, vol. 5, n. 6, pp. 1–3, 2005.
- [31] P. Kubisa, «Ionic liquids as solvents for polymerization processes-Progress and challenges», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, n. 12, pp. 1333–1347, 2009.
- [32] J. Fliger, E. B. Grushka, e A. Czajkowska-Zelazko, «Ionic Liquids as Solvents in Separation Processes», *Austin J Anal Pharm Chem. Austin J Anal Pharm Chem*, vol. 1, n. 2, pp. 1–8, 2014.
- [33] M. Cai, Y. Liang, F. Zhou, e W. Liu, «Ionic Liquids as Lubricants», em *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*, Dordrecht: Springer, pp. 203–233, 2012.
- [34] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, e B. Scrosati, «Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future», *Nat. Mater.*, vol. 8, n. 8, pp. 621–629, 2009.
- [35] L. Branco, «Líquidos Iónicos: Aplicações e Perspetivas Futuras», *Bol. da Soc. Port. Química*, vol. 139, pp. 15–22, 2015.
- [36] R. A. Mantz, D. M. Fox, J. M. Green, P. A. Fylstra, H. C. De Long, e P. C. Trulove, «Dissolution of biopolymers using ionic liquids», *Zeitschrift fur Naturforsch. A*, vol. 62, n. 5–6, pp. 275–280, 2007.
- [37] X. Yang, C. Qiao, Y. Li, e T. Li, «Dissolution and resourcfulization of biopolymers in ionic liquids», *React. Funct. Polym.*, vol. 100, pp. 181–190, 2016.
- [38] L. A. Neves, J. G. Crespo, e I. M. Coelho, «Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes», *J. Memb. Sci.*, vol. 357, n. 1–2, pp. 160–170, 2010.

- [39] L. A. Neves, C. Afonso, I. M. Coelho, e J. G. Crespo, «Integrated CO₂ capture and enzymatic bioconversion in supported ionic liquid membranes», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 97, pp. 34–41, 2012.
- [40] L. C. Tomé e I. M. Marrucho, «Ionic liquid-based materials: A platform to design engineered CO₂ separation membranes», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, n. 10, pp. 2785–2824, 2016.
- [41] K. B. Smith, R. H. Bridson, e G. A. Leeke, «Solubilities of pharmaceutical compounds in ionic liquids», *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, n. 5, pp. 2039–2043, 2011.
- [42] K. Bica, H. Rodríguez, G. Gurau, O. A. Cojocaru, A. Riisager, R. Fehrmann e R. D. Rogers, «Pharmaceutically active ionic liquids with solids handling, enhanced thermal stability, and fast release», *Chem. Commun.*, vol. 48, n. 44, pp. 5422–5424, 2012.
- [43] Fda, «Bioavailability and Bioequivalence Studies for Orally Administered Drug Products — General Guidance», *FDA Guid.*, pp. 1–24, 2002.
- [44] E. Tojo, «New Active Pharmaceutical Ingredient-Ionic Liquids (API-ILs) Derived from Indomethacin and Mebendazole», *Proceedings*, vol. 9, n. 48, pp. 1–4, 2018.
- [45] A. M. Smith, S. Moxon, e G. A. Morris, *Biopolymers as wound healing materials*, vol. 2. Elsevier Ltd, 2016.
- [46] S. H. Lee, M. Miyauchi, J. S. Dordick, e R. J. Linhardt, «Preparation of biopolymer-based materials using ionic liquids for the biomedical application», em *Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics, and Biotechnology*, vol. 1038, Washington, DC: American Chemical Society, pp. 115–134, 2010.
- [47] J. N. BeMiller, «Polysaccharides: Occurrence, Structures, and Chemistry», em *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*, Holanda: Elsevier Inc., pp. 75–101, 2019.
- [48] E. M. Partain, «INDUSTRIALLY IMPORTANT POLYSACCHARIDES», em *Applied Polymer Science: 21st Century*, New Jersey: Bound Brook, pp. 303–323, 2000.
- [49] M. A. Haq, Y. Habu, K. Yamamoto, e A. Takada, «Ionic liquid induces flexibility and thermoplasticity in cellulose film», *Carbohydr. Polym.*, vol. 223, n. 115058, pp. 1–6, 2019.
- [50] M. Isik, H. Sardon, e D. Mecerreyes, «Ionic Liquids and Cellulose : Dissolution , Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials», *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 15, pp. 11922–11940, 2014.
- [51] A. Choi, P. e Rudin, «Biopolymers», em *The Elements of Polymer Science & Engineering*, vol. 91, n. 5, Estados Unidos da América: Press, Academic, pp. 521–535, 2013.

- [52] Y. Li, J. Wang, X. Liu, e S. Zhang, «Towards a molecular understanding of cellulose dissolution in ionic liquids: anion/cation effect, synergistic mechanism and physicochemical aspects», *Chem. Sci.*, vol. 9, pp. 4027–4043, 2018.
- [53] E. H. Song, J. Shang, e D. M. Ratner, «Polysaccharides», em *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, vol. 9, Estados Unidos da América: Elsevier B.V., pp. 137–155, 2012.
- [54] A. H. Tayeb, E. Amini, S. Ghasemi, e M. Tajvidi, «Cellulose Nanomaterials — Binding Properties and Applications : A Review», *Molecules*, vol. 23, n. 2684, pp. 1–24, 2018.
- [55] T. Paiva, C. Echeverria, M. H. Godinho, P. L. Almeida, e M. C. Corvo, «On the influence of imidazolium ionic liquids on cellulose derived polymers», *Eur. Polym. J.*, vol. 114, pp. 353–360, 2019.
- [56] S. Hina, Y. Zhang, e H. Wang, «ROLE OF IONIC LIQUIDS IN DISSOLUTION AND REGENERATION OF CELLULOSE», *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 40, pp. 215–226, 2015.
- [57] C. Zhang, R. Liu, J. Xiang, H. Kang, Z. Liu, e Y. Huang, «Dissolution Mechanism of Cellulose in N,N -Dimethylacetamide/ Lithium Chloride: Revisiting through Molecular Interactions», *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, pp. 9507–9514, 2014.
- [58] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, e M. P. Staiger, «Ionic liquids and their interaction with cellulose», *Chem. Rev.*, vol. 109, n. 12, pp. 6712–6728, 2009.
- [59] J. Zhang, J. Wu, J. Yu, X. Zhang, J. He, e J. Zhang, «Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: State of the art and future trends», *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, n. 7, pp. 1273–1290, 2017.
- [60] Y. Cao, R. Zhang, T. Cheng, J. Guo, M. Xian, e H. Liu, «Imidazolium-based ionic liquids for cellulose pretreatment: recent progresses and future perspectives», *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 101, n. 2, pp. 521–532, 2017.
- [61] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, e R. D. Rogers, «Dissolution of Cellose with Ionic Liquids», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n. 18, pp. 4974–4975, 2002.
- [62] T. Erdmenger, C. Haensch, e U. S. Schubert, «Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids †», pp. 417–424, 2009.
- [63] H. Wang, G. Gurau, e R. D. Rogers, «Ionic liquid processing of cellulose», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n. 4, pp. 1519–1537, 2012.
- [64] M. Rinaudo, «Chitin and chitosan : Properties and applications», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, n. 7, pp. 603–632, 2006.

- [65] R. Jayakumar, M. Prabakaran, S. V Nair, S. Tokura, H. Tamura, e N. Selvamurugan, «Progress in Materials Science Novel carboxymethyl derivatives of chitin and chitosan materials and their biomedical applications», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 55, n. 7, pp. 675–709, 2010.
- [66] J. L. Shamshina, «Chitin in ionic liquids: historical insights into the polymer's dissolution and isolation. A review», *Green Chem.*, vol. 21, n. 15, pp. 3974–3993, 2019.
- [67] S. Islam, M. A. R. Bhuiyan, e M. N. Islam, «Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering», *J. Polym. Environ.*, vol. 25, n. 3, pp. 854–866, 2017.
- [68] C. K. S. Pillai, W. Paul, e C. P. Sharma, «Progress in Polymer Science Chitin and chitosan polymers : Chemistry , solubility and fiber formation», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, n. 7, pp. 641–678, 2009.
- [69] F. Khoushab e M. Yamabhai, «Chitin Research Revisited», *Mar. Drugs*, vol. 8, n. 7, pp. 1988–2012, 2012.
- [70] S. K. Halder e K. C. Mondal, «Microbial valorization of chitinous bioresources for chitin extraction and production of chito-oligomers and N-acetylglucosamine: Trends, perspectives and prospects», em *Microbial Biotechnology*, vol. 2, Singapura: Springer, pp. 69–107, 2018.
- [71] C. King, J. L. Shamshina, G. Gurau, P. Berton, N. F. A. F. Khan, e R. D. Rogers, «A platform for more sustainable chitin films from an ionic liquid process», *Green Chem.*, vol. 19, n. 1, pp. 117–126, 2017.
- [72] S. S. Silva, J. F. Mano, e R. L. Reis, «Ionic liquids in the processing and chemical modification of chitin and chitosan for biomedical applications», *Green Chem.*, vol. 19, n. 5, pp. 1208–1220, 2017.
- [73] J. Kadokawa, «Dissolution , derivatization , and functionalization of chitin in ionic liquid», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 123, pp. 732–737, 2019.
- [74] H. Xie, S. Zhang, e S. Li, «Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO₂», *Green Chem.*, vol. 8, n. 7, pp. 630–633, 2006.
- [75] H. Mahmood e M. Moniruzzaman, «Recent Advances of Using Ionic Liquids for Biopolymer Extraction and Processing», *Biotechnol. J.*, vol. 14, n. 12, pp. 1–7, 2019.
- [76] N. Shaari, N. Rahman, N. A. Sulaiman, e R. Tajuddin, «Thin Film Composite Membranes: Mechanical and Antifouling Properties», em *MATEC Web of Conferences*, vol. 103, França: EDP Sciences, pp. 1–10, 2017.

- [77] K. Z. Sanidad, H. Yang, W. Wang, E. I. Ozay, J. Yang, M. Gu, E. Karner, J. Zhang, D. Kim, L. M. Minter, H. Xiao e G. Zhang, «Effects of consumer antimicrobials benzalkonium chloride, benzethonium chloride, and chloroxylenol on colonic inflammation and colitis-associated colon tumorigenesis in mice», *Toxicol. Sci.*, vol. 163, n. 2, pp. 490–499, 2018.
- [78] H. L. Shane, E. Lukomska, A. B. Stefaniak, e S. E. Anderson, «Divergent hypersensitivity responses following topical application of the quaternary ammonium compound, didecyldimethylammonium bromide», *J. Immunotoxicol.*, vol. 14, n. 1, pp. 204–214, 2017.
- [79] H. Weingärtner, «NMR studies of ionic liquids: Structure and dynamics», *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 18, n. 3, pp. 183–189, 2013.
- [80] N. R. Babij, E. O. McCusker, G. T. Whiteker, B. Canturk, N. Choy, L. C. Creemer, C. V. De Amicis, N. M. Hewlett, P. L. Johnson, J. A. Knobelsdorf, F. Li, B. A. Lorschach, B. M. Nugent, S. J. Ryan, M. R. Smith e Q. Yang, «NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Industrially Preferred Solvents Used in Process and Green Chemistry», *Org. Process Res. Dev.*, vol. 20, n. 3, pp. 661–667, 2016.
- [81] J. Pernak, M. Smiglak, S. T. Griffin, W. L. Hough, T. B. Wilson, A. Pernak, J. Zabielska-Matejuk, A. Fojutowski, K. Kita, R. D. Rogers, «Long alkyl chain quaternary ammonium-based ionic liquids and potential applications», *Green Chem.*, vol. 8, n. 9, pp. 798–806, 2006.
- [82] J. M. Anderson e G. Voskerician, «The challenge of biocompatibility evaluation of biocomposites», em *Biomedical Composites*, Reino Unido: Woodhead Publishing, pp. 325–353, 2009.
- [83] R. M. Dias, A. M. da Costa Lopes, A. J. D. Silvestre, J. A. P. Coutinho, e M. C. da Costa, «Uncovering the potentialities of protic ionic liquids based on alkanolammonium and carboxylate ions and their aqueous solutions as non-derivatizing solvents of Kraft lignin», *Ind. Crops Prod.*, vol. 143, n. 111866, pp. 1–9, 2020.
- [84] J. Coates, «Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach», *Encycl. Anal. Chem. Appl. theory Instrum.*, pp. 1–23, 2004.
- [85] M. Belhocine, A. Haouzi, A. Ammari, Y. Chaker, e G. Bassou, «On the effect of Benzethonium intercalation process: Structural and dielectric properties of exchanged montmorillonite», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 577, pp. 224–230, 2019.
- [86] S. Türker, F. Yarza, R. M. T. Sánchez, e S. Yapar, «Surface and interface properties of benzethonium chloride-montmorillonite», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 520, pp. 817–825, 2017.

- [87] D. P. Ordinartsev, A. V. Sviridov, e V. V. Sviridov, «Extracting Vanadium, Molybdenum, and Tungsten from Acidic Solutions via Adsorption on Modified Montmorillonite», *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 92, n. 10, pp. 2060–2064, 2018.
- [88] F. Yang, W. Sun, Y. Hu, e S. Long, «Cationic flotation of scheelite from calcite using quaternary ammonium salts as collector: Adsorption behavior and mechanism», *Miner. Eng.*, vol. 81, pp. 18–28, 2015.
- [89] M. M. Santos, L. R. Raposo, G. V. S. M. Carreira, A. Costa, M. Dionísio, P. V. Baptista, A. R. Fernandes e L. C. Branco, «Ionic Liquids and Salts from Ibuprofen as Promising Innovative Formulations of an Old Drug», *ChemMedChem*, vol. 14, n. 9, pp. 907–911, 2019.
- [90] C. Maton, N. De Vos, e C. V. Stevens, «Ionic liquid thermal stabilities: Decomposition mechanisms and analysis tools», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, n. 13, pp. 5963–5977, 2013.
- [91] J. Pernak, B. Łęgosz, F. Walkiewicz, T. Klejdysz, A. Borkowski, e Ł. Chrzanowski, «Ammonium ionic liquids with anions of natural origin», *RSC Adv.*, vol. 5, n. 80, pp. 65471–65480, 2015.
- [92] J. D. Holbrey e R. D. Rogers, «Physiochemical Properties», em *Ionic liquids in synthesis*, vol. 1, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 57–72, 2008.
- [93] M. T. Clough, K. Geyer, P. A. Hunt, J. Mertes, e T. Welton, «Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: Trends and mechanisms», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n. 47, pp. 20480–20495, 2013.
- [94] C. Leyva-Porras, P. Cruz-Alcantar, V. Espinosa-Sol, e M. Z. Saavedra-Leos, «Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries», *Polymers (Basel)*, vol. 12, n. 5, pp. 1–21, 2019.
- [95] K. Kodre, S. Attarde, P. Yendhe, R. Patil, e V. Barge, «Differential Scanning Calorimetry: A Review.», *J. Pharm. Anal.*, vol. 3, n. 3, pp. 11–22, 2014.
- [96] A. Newman e G. Zografi, «Commentary: Considerations in the Measurement of Glass Transition Temperatures of Pharmaceutical Amorphous Solids», *AAPS PharmSciTech*, vol. 21, n. 1, pp. 1–13, 2020.
- [97] E. Gómez, N. Calvar, e Á. Domínguez, «Thermal Behaviour of Pure Ionic Liquids», em *Ionic Liquids - Current State of the Art*, IntechOpen, pp. 199–228, 2015.
- [98] M. A. Liebert, «Final Report on the Safety Assessment of Benzethonium Chloride and Methylbenzethonium Chloride», *Int. J. Toxicol.*, vol. 4, n. 5, pp. 65–106, 1985.

- [99] W. L. Hough-Troutman M. Smiglak, S. Griffin, W. M. Reichert, I. Mirska, J. Jodynis-Liebert, T. Adamska, J. Nawrot, M. Stasiewicz, R. D. Rogers e J. Pernak, «Ionic liquids with dual biological function: Sweet and anti-microbial, hydrophobic quaternary ammonium-based salts», *New J. Chem.*, vol. 33, n. 1, pp. 26–33, 2009.
- [100] Z. K. Koi, W. Z. N. Yahya, R. A. Abu Talip, e K. A. Kurnia, «Prediction of the viscosity of imidazolium-based ionic liquids at different temperatures using the quantitative structure property relationship approach», *New J. Chem.*, vol. 43, n. 41, pp. 16207–16217, 2019.
- [101] M. M. Simpson e W. S. Janna, «Newtonian and non-Newtonian fluids: Velocity profiles, viscosity data, and laminar flow friction factor equations for flow in a circular duct», *ASME Int. Mech. Eng. Congr. Expo. Proc.*, vol. 9, pp. 173–180, 2009.
- [102] G. Quijano, A. Couvert, e A. Amrane, «Ionic liquids: Applications and future trends in bioreactor technology», *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n. 23, pp. 8923–8930, 2010.
- [103] O. O. Okoturo e T. J. VanderNoot, «Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 568, n. 1–2, pp. 167–181, 2004.
- [104] D. J. S. Patinha, L. C. Tomé, H. Garcia, R. Ferreira, C. S. Pereira, L. P. N. Rebelo e I. M. Marrucho, «The role of water in cholinium carboxylate ionic liquid's aqueous solutions», *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 84, pp. 93–100, 2015.
- [105] N. Taheri, A. Abdolmaleki, e H. Fashandi, «Pyridinium-based ionic liquid/water mixture intended for efficient dissolution of cellulose, chitosan and chitin: The pivotal contribution of water», *Carbohydr. Polym.*, vol. 195, n. February, pp. 413–419, 2018.
- [106] K. C. Lethesh, S. Evjen, V. Venkatraman, S. N. Shah, e A. Fiksdahl, «Highly efficient cellulose dissolution by alkaline ionic liquids», *Carbohydr. Polym.*, vol. 229, n. 115594, pp. 1–6, 2020.
- [107] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, e T. Welton, «Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids», *Green Chem.*, vol. 15, n. 3, pp. 550–583, 2013.
- [108] M. T. Clough, K. Geyer, P. A. Hunt, S. Son, U. Vagt, e T. Welton, «Ionic liquids: Not always innocent solvents for cellulose», *Green Chem.*, vol. 17, n. 1, pp. 231–243, 2015.
- [109] S. M. Doncea, R. M. Ion, R. C. Fierascui, E. Bacalum, A. A. Bunaciu, e H. Y. Aboul-Enein, «Spectral methods for historical paper analysis: Composition and age approximation», *Instrum. Sci. Technol.*, vol. 38, n. 1, pp. 96–106, 2010.
- [110] N. Jia, S. M. Li, M. G. Ma, J. F. Zhu, e R. C. Sun, «Synthesis and characterization of cellulose-silica composite fiber in ethanol/water mixed solvents», *BioResources*, vol. 6, n. 2, pp. 1186–1195, 2011.

- [111] J. Zhuang, M. Li, Y. Pu, A. J. Ragauskas, e C. G. Yoo, «Observation of potential contaminants in processed biomass using fourier transform infrared spectroscopy», *Appl. Sci.*, vol. 10, n. 12, pp. 1–13, 2020.
- [112] I. I. Geneva, B. Cuzzo, T. Fazili, e W. Javaid, «Normal body temperature: A systematic review», *Open Forum Infect. Dis.*, vol. 6, n. 4, pp. 1–7, 2019.
- [113] SNS. (Sistema Nacional de Saúde), «Temperatura Corporal». <https://www.sns24.gov.pt/tema/sintomas/febre/> (acedido a 9 de Novembro de 2020).
- [114] L. Szcześniak, A. Rachocki, e J. Tritt-Goc, «Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder», *Cellulose*, vol. 15, n. 3, pp. 445–451, 2008.
- [115] A. Shakeel, H. Mahmood, U. Farooq, Z. Ullah, S. Yasin, T. Iqbal, C. Chassagne e M. Moniruzzaman, «Rheology of Pure Ionic Liquids and Their Complex Fluids: A Review», *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, n. 16, pp. 13586–13626, 2019.
- [116] B. Zheng, C. Harris, S. R. Bhatia, e M. F. Thomas, «Dissolution capacity and rheology of cellulose in ionic liquids composed of imidazolium cation and phosphate anions», *Polym. Adv. Technol.*, vol. 30, n. 7, pp. 1751–1758, 2019.
- [117] W. T. Wang, J. Zhu, X. L. Wang, Y. Huang, e Y. Z. Wang, «Dissolution behavior of chitin in ionic liquids», *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 49, n. 3, pp. 528–541, 2010.
- [118] J. C. Roy, F. Salaün, S. Giraud, A. Ferri, G. Chen, e J. Guan, «Solubility of Chitin: Solvents, Solution Behaviors and Their Related Mechanisms», em *Solubility of Polysaccharides*, IntechOpen, pp. 109–127, 2017.

7. Anexos

Anexo I - Síntese e caracterização dos LIs

7.1.1. RMN

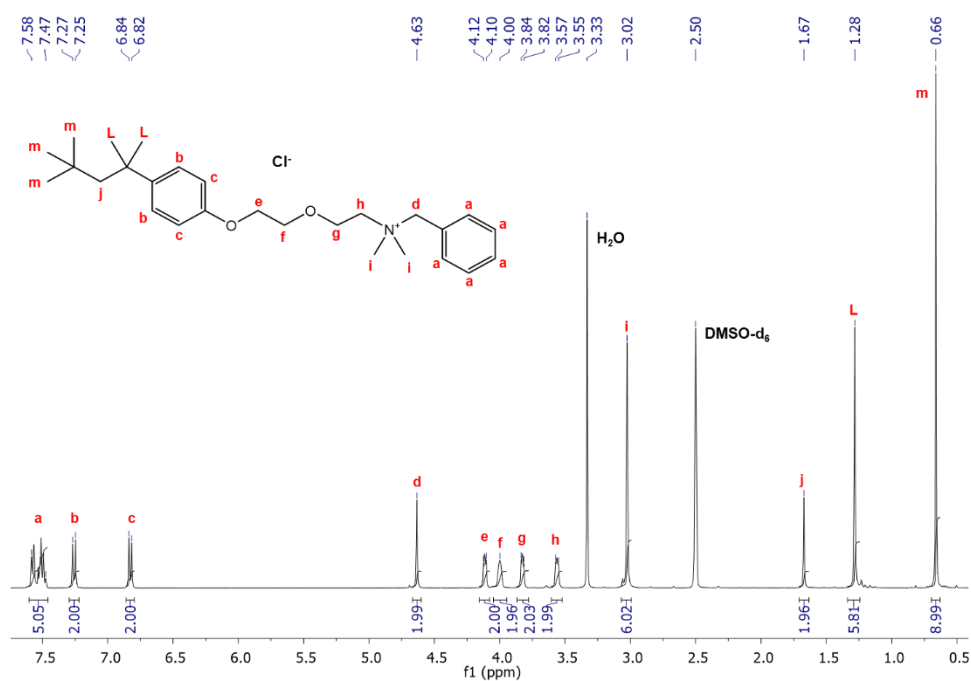


Figura 7.1 - ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO-d_6 , 25°C) do cloreto de benzetônio, $[\text{BE}]\text{Cl}$.

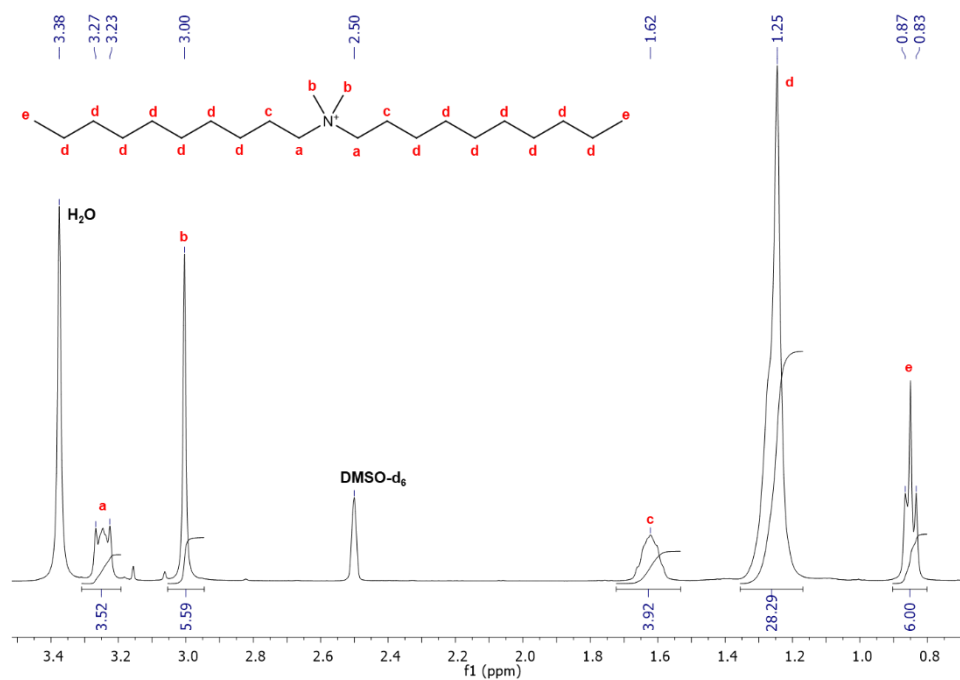


Figura 7.2 - ¹H RMN (400.13 MHz, DMSO-d₆, 25°C) do brometo de didecildimetilamônio, [DDA]⁺Br⁻.

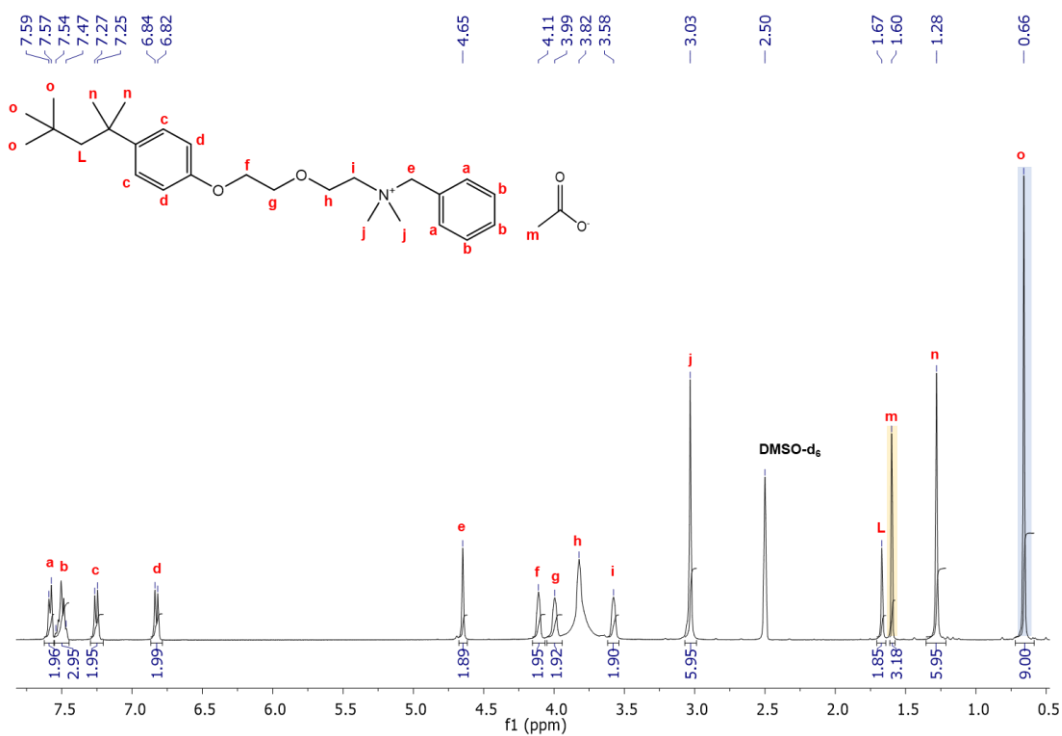


Figura 7.3 - ¹H RMN (400.13 MHz, DMSO-d₆, 25°C) do acetato de benzetônio, [BE]⁺[AcO]⁻.

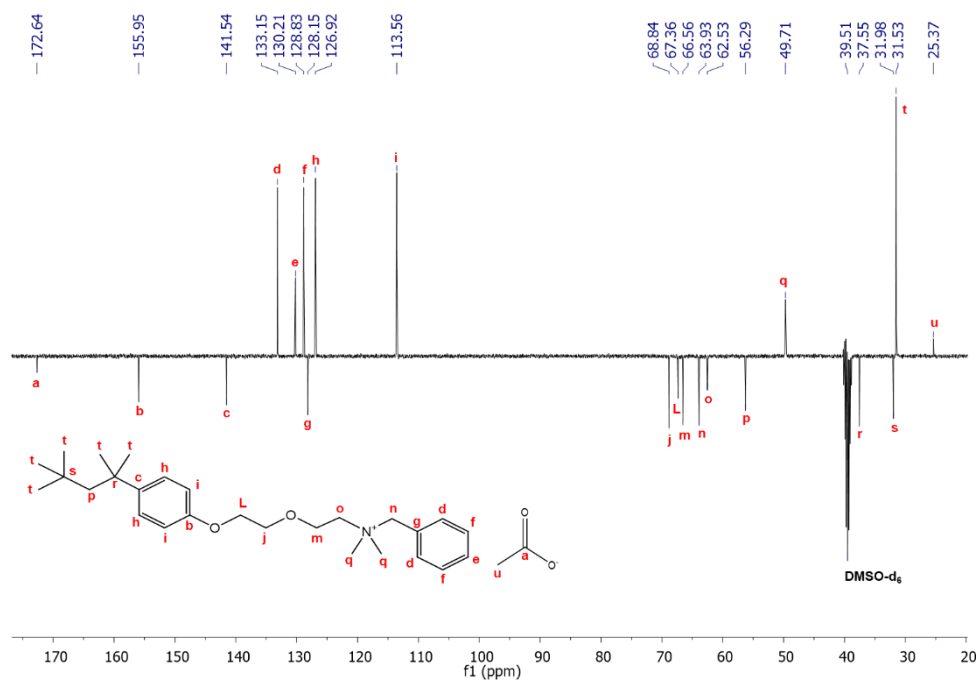


Figura 7.4 - ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do [BE][AcO].

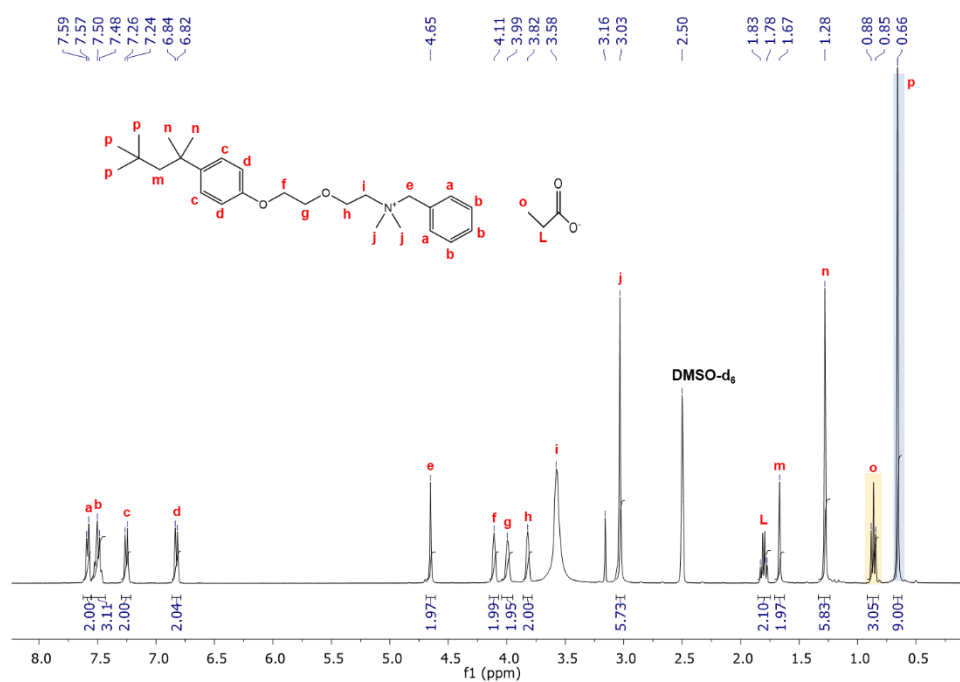
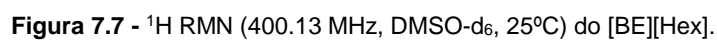
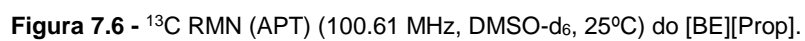


Figura 7.5 - ^1H RMN (400.13 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do [BE][Prop].



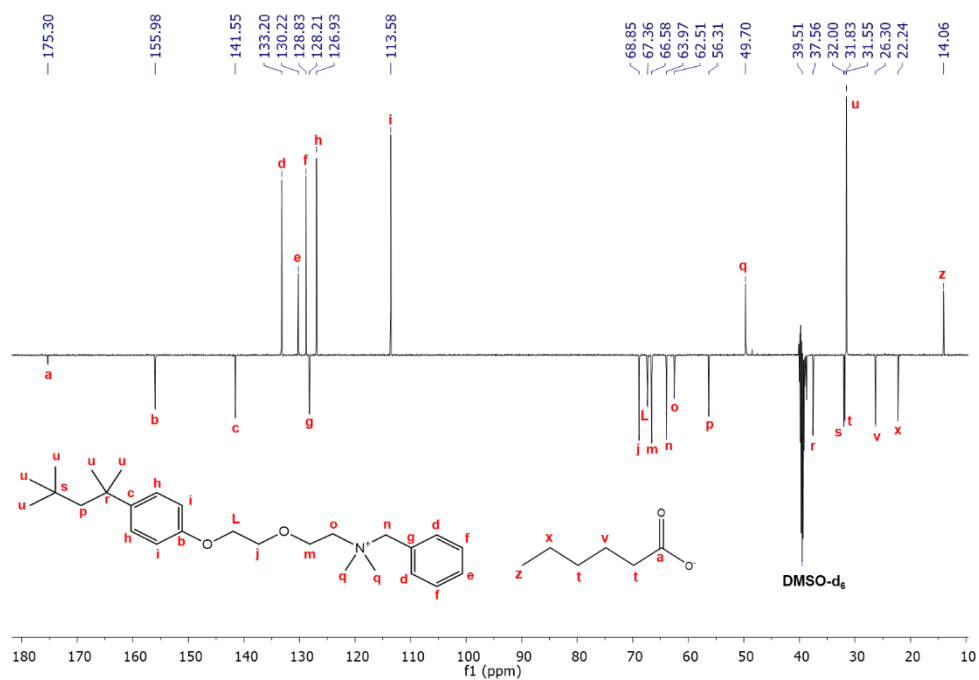


Figura 7.8 - ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do [BE][Hex].

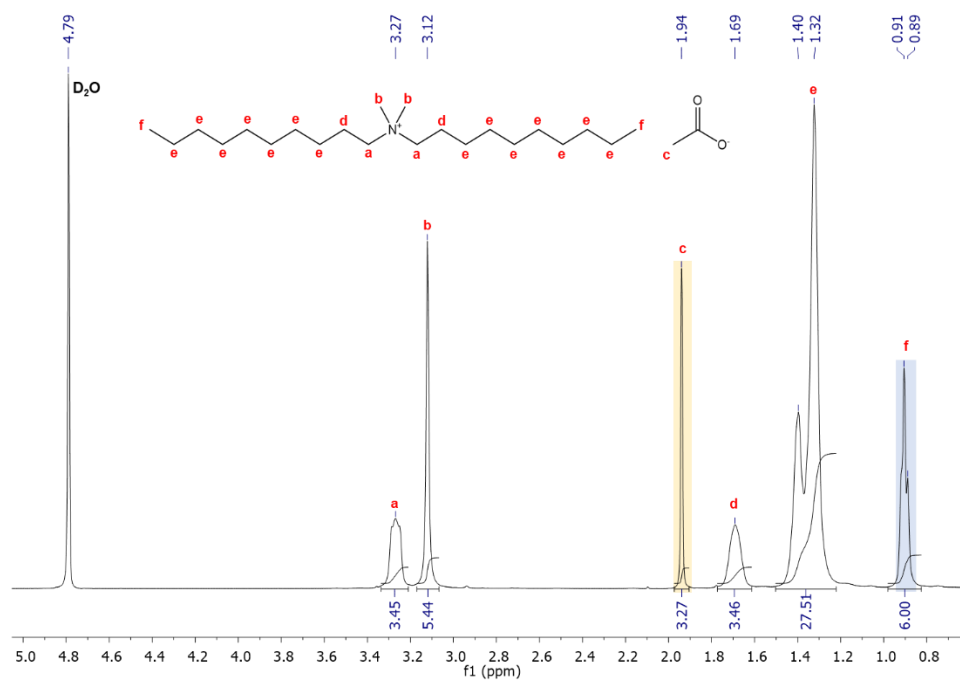


Figura 7.9 - ^1H RMN (400.13 MHz, D_2O , 25°C) do [DDA][AcO].

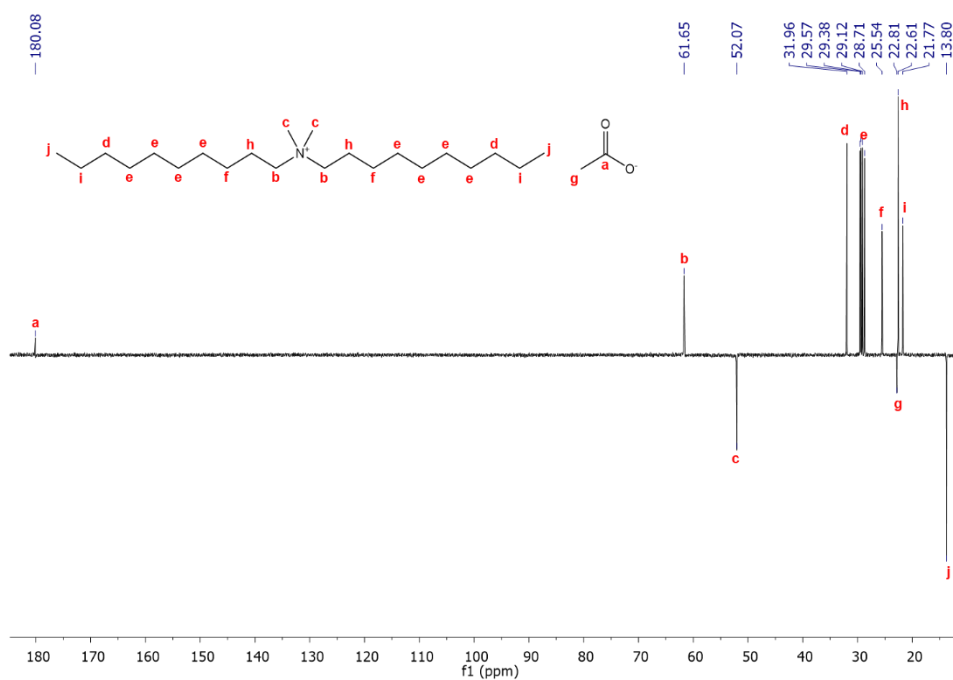


Figura 7.10 - ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, D_2O , 25°C) do [DDA][AcO].

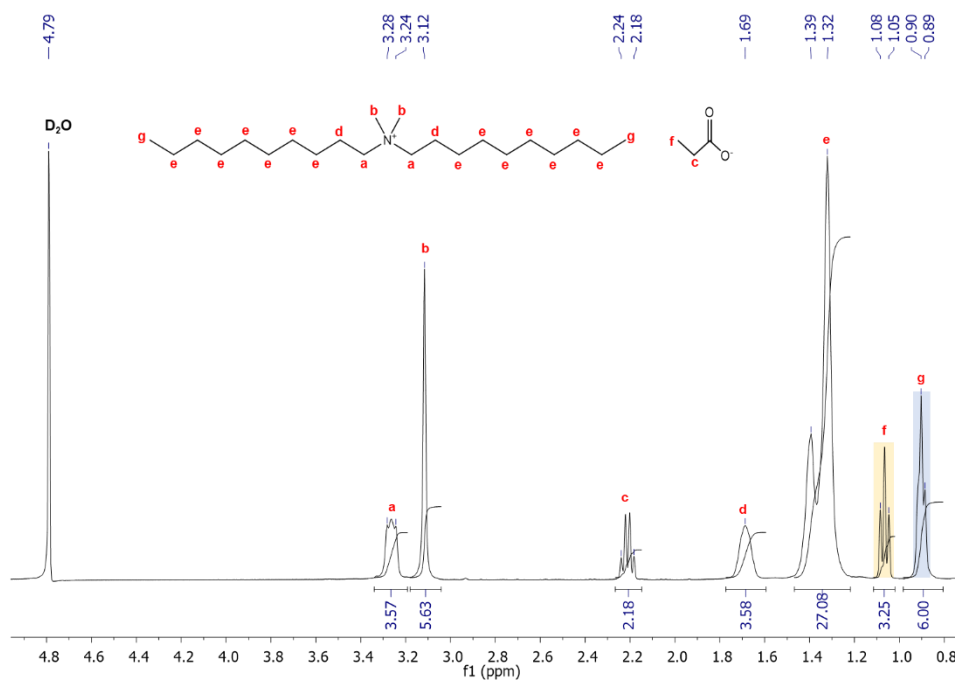


Figura 7.11 - ^1H RMN (400.13 MHz, D_2O , 25°C) do [DDA][Prop].

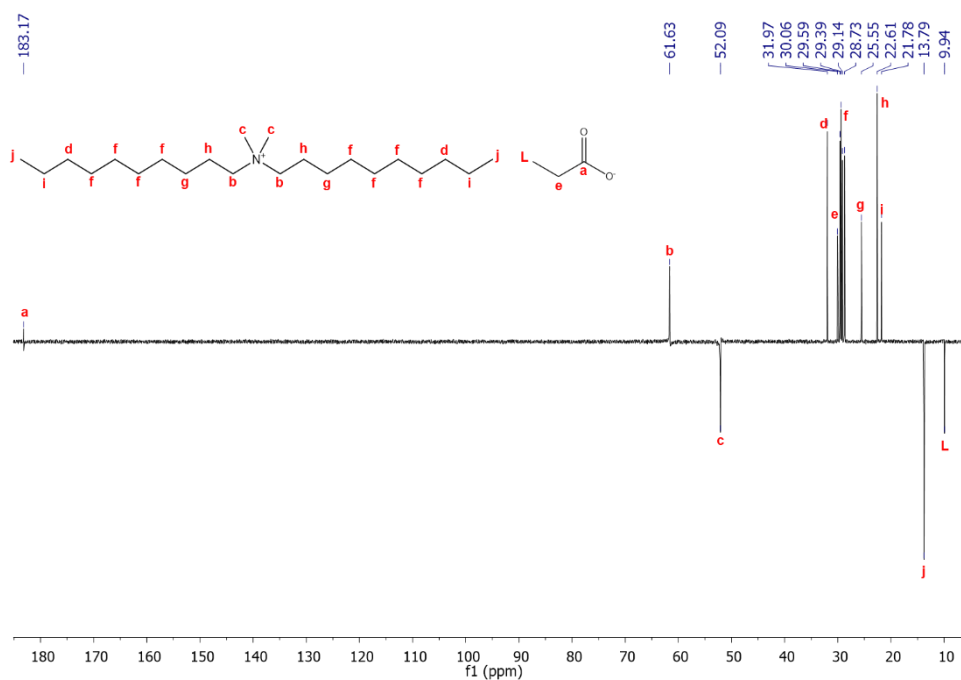


Figura 7.12 - ¹³C RMN (APT) (100.61 MHz, D₂O, 25°C) do [DDA][Prop].

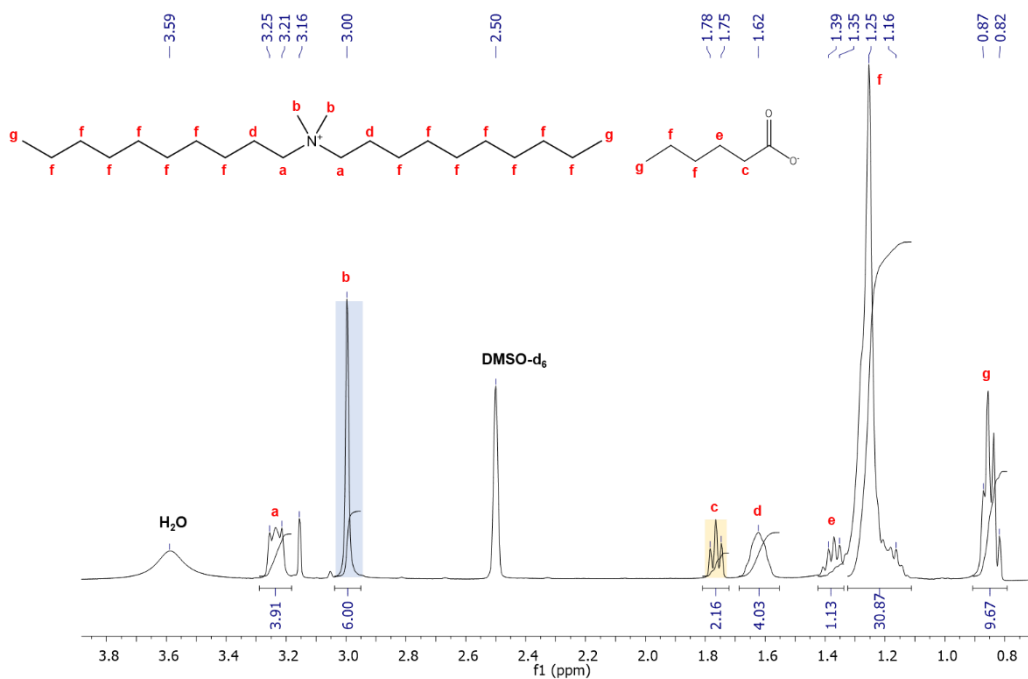


Figura 7.13 - ¹H RMN (400.13 MHz, DMSO-d₆, 25°C) do [DDA][Hex].

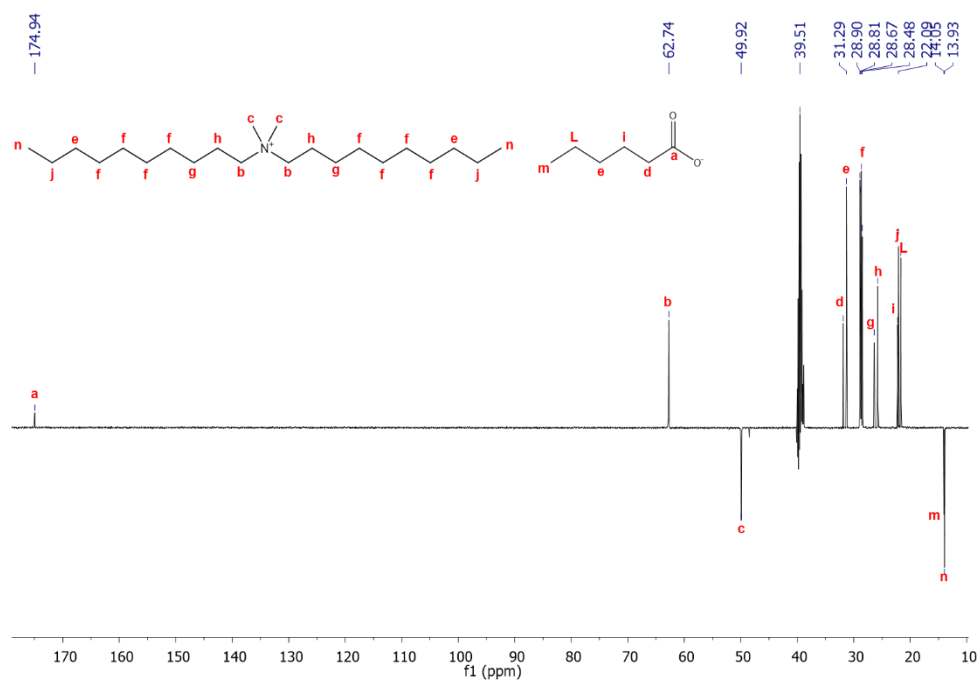


Figura 7.14 - ^{13}C RMN (APT) (100.61 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) do [DDA][Hex].

7.1.2. TGA

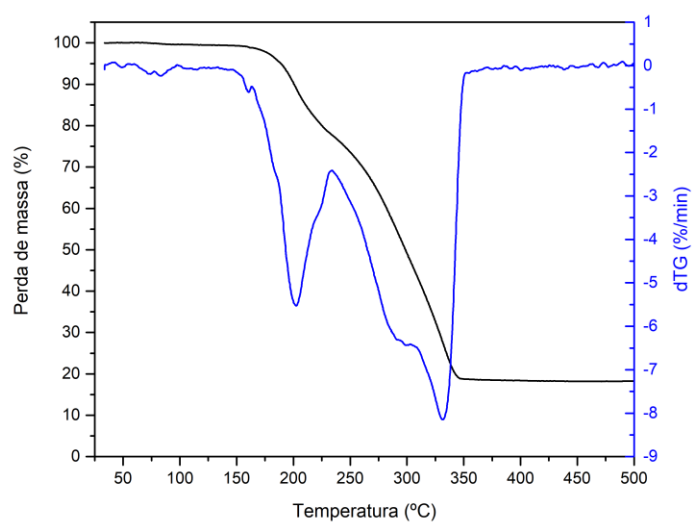


Figura 7.15 - Curva TGA e DTGA para o [BE]Cl obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min⁻¹, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.

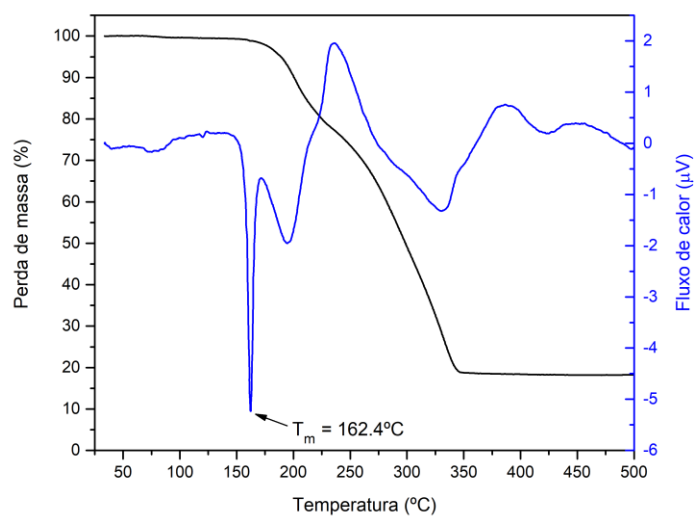


Figura 7.16 - Curva de TGA e Fluxo de calor para o [BE]Cl obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min⁻¹, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.

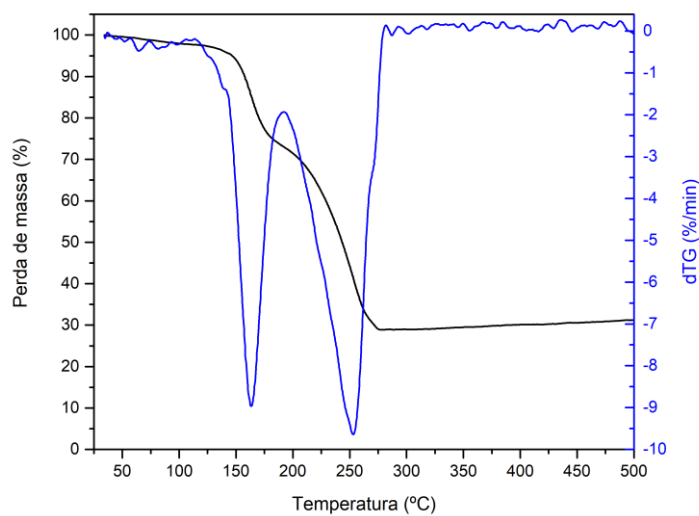


Figura 7.17 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][AcO], obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min⁻¹, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.

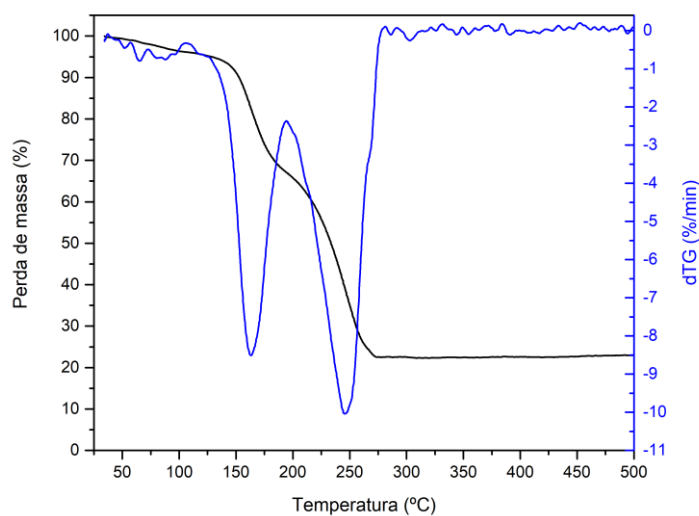


Figura 7.18 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][Prop], obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min⁻¹, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.

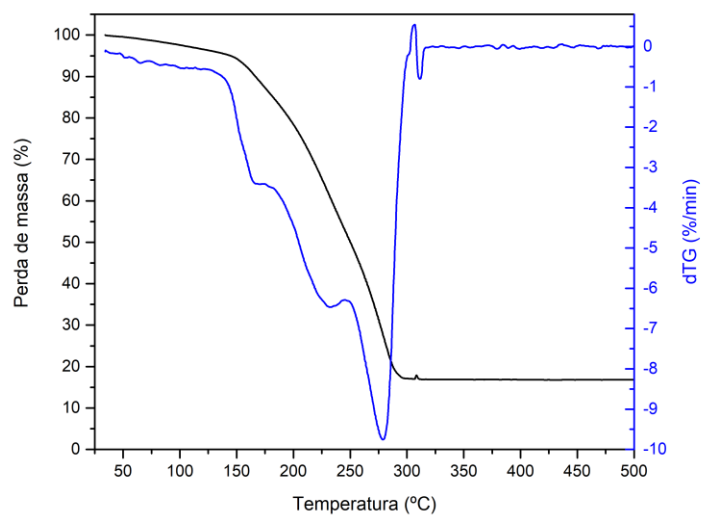


Figura 7.19 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][Hex], obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min⁻¹, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.

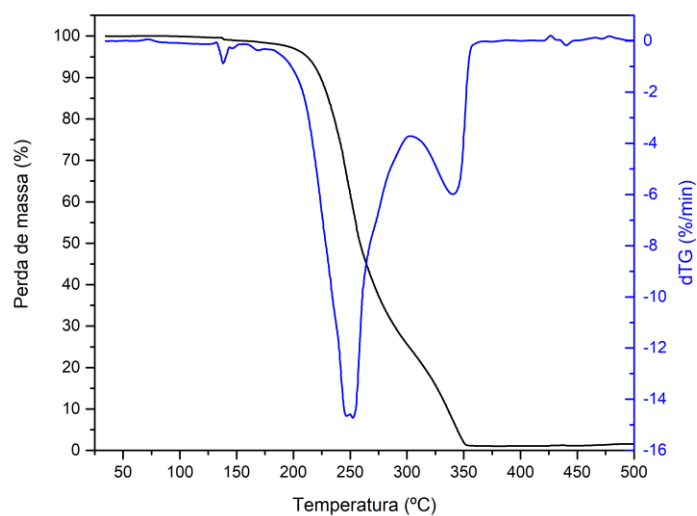


Figura 7.20 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA]Br, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min⁻¹, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.

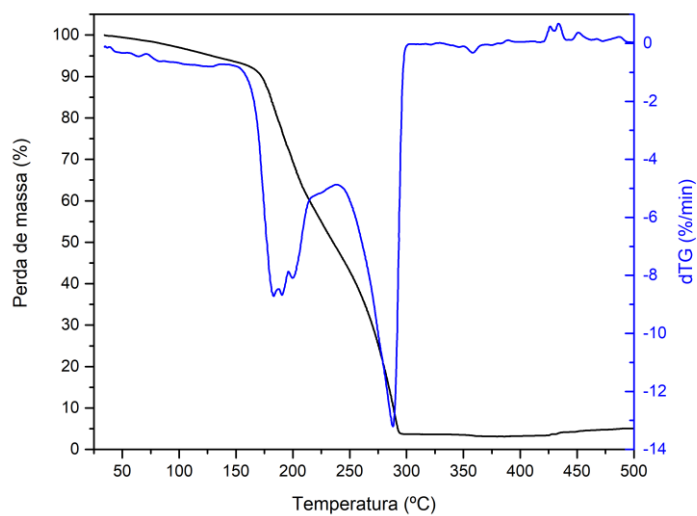


Figura 7.21 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][AcO], obtidas utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C .

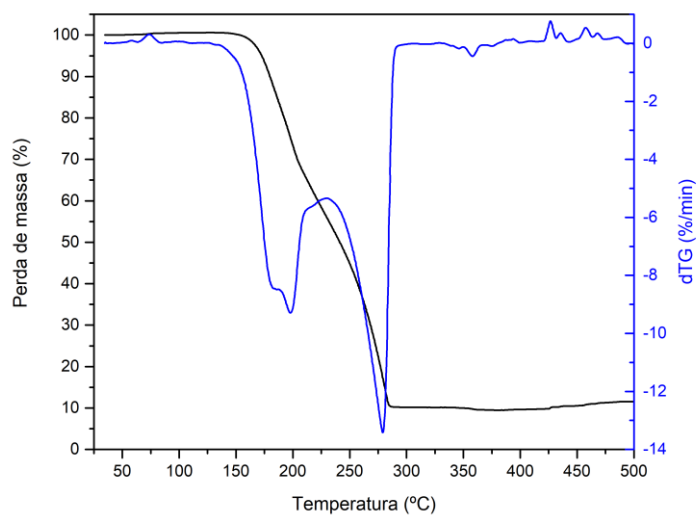


Figura 7.22 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][Prop], obtidas utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C .

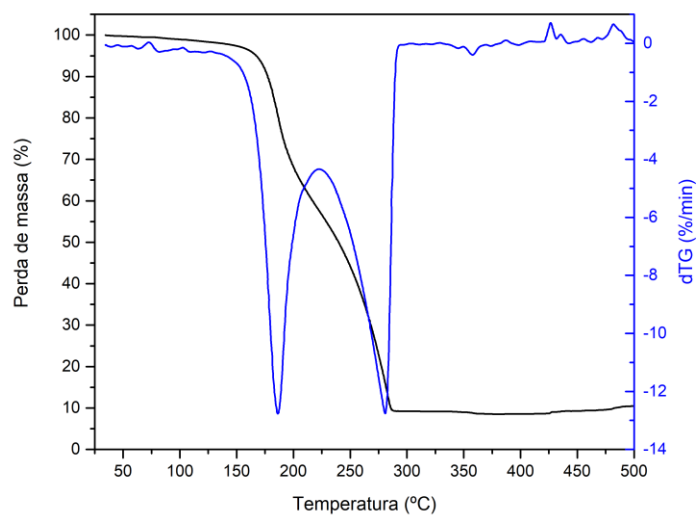


Figura 7.23 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][Hex], obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C .

7.1.3. DSC

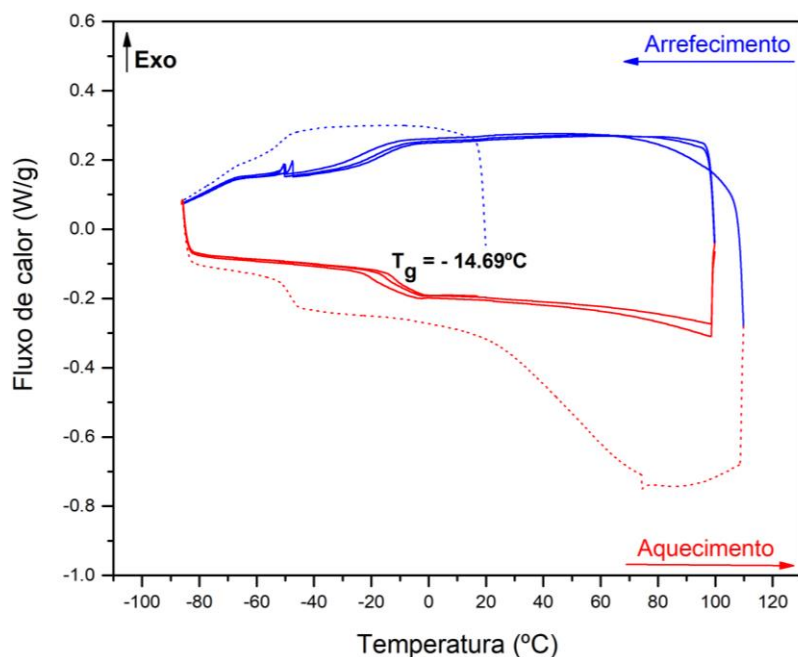


Figura 7.24 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][Prop], realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 100°C , onde a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a ponteeado representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.

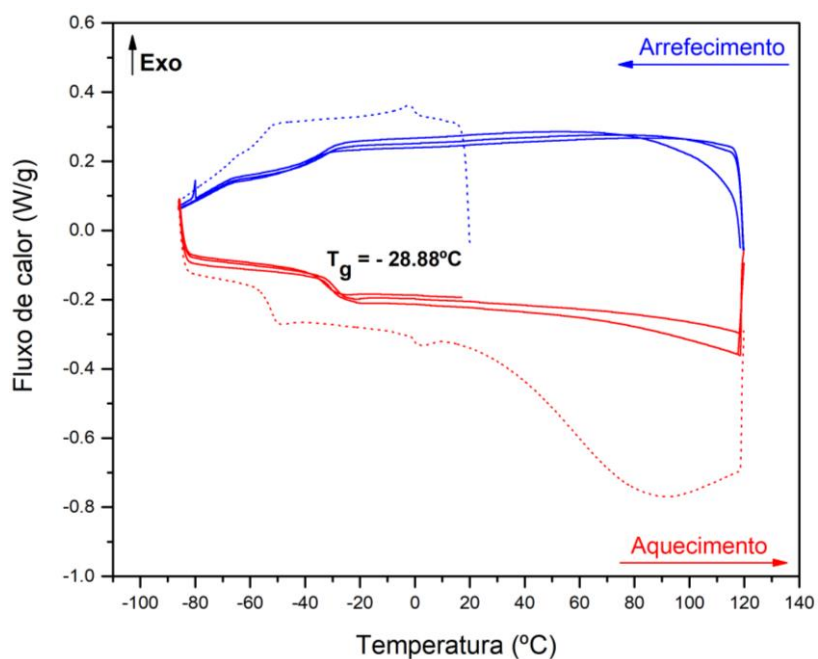


Figura 7.25 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][Hex], realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C , onde a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a ponteeado representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.

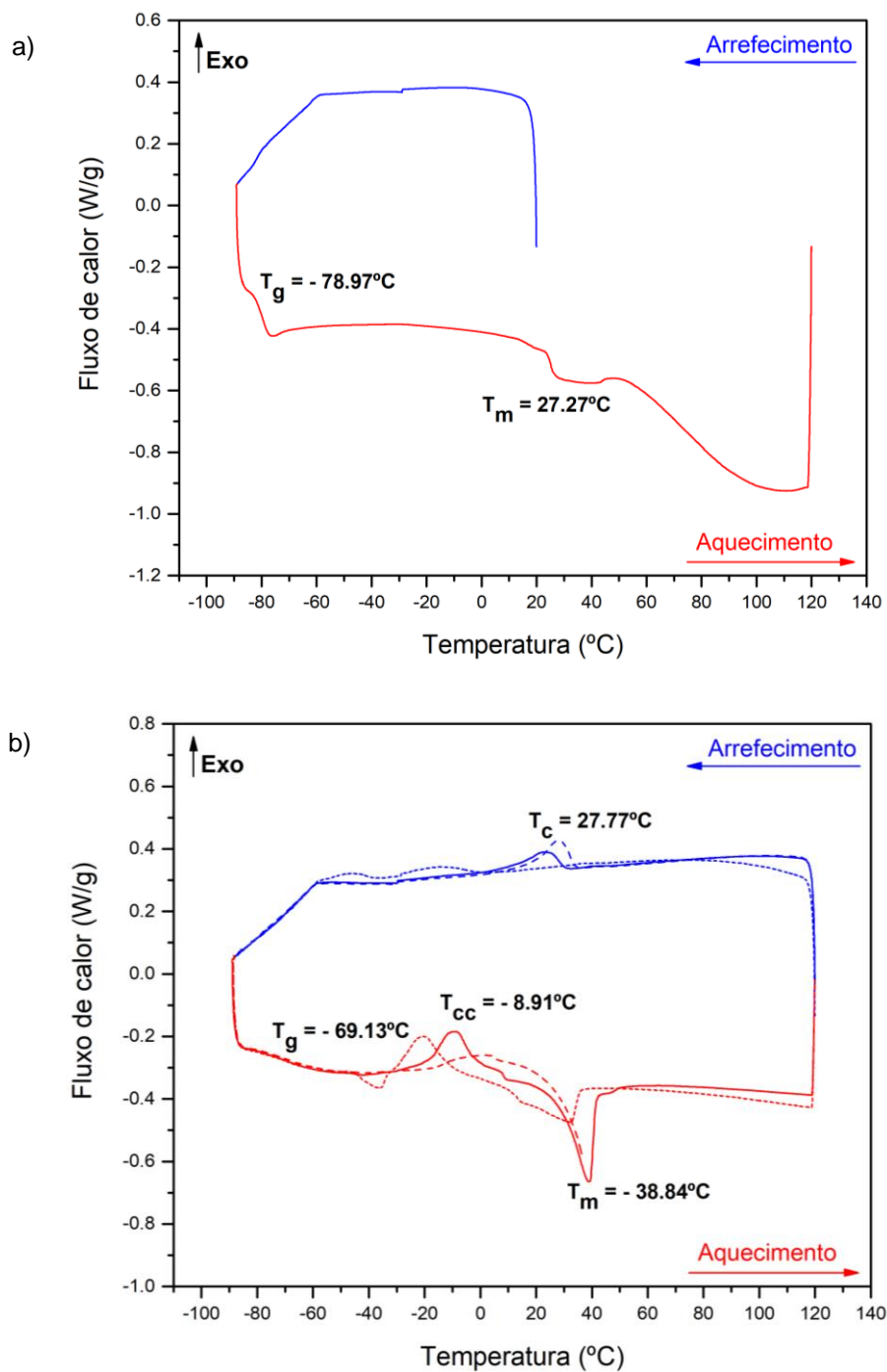


Figura 7.26 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][Prop], realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C , onde (a) representa os eventos térmicos do primeiro ciclo e (b) os eventos térmicos do segundo, terceiro e quarto ciclos, onde que os valores apresentados correspondem ao terceiro ciclo. Em (b) a linha a tracejado mais curto representa o segundo ciclo, a linha a cheio o terceiro ciclo e a linha a tracejado o quarto ciclo.

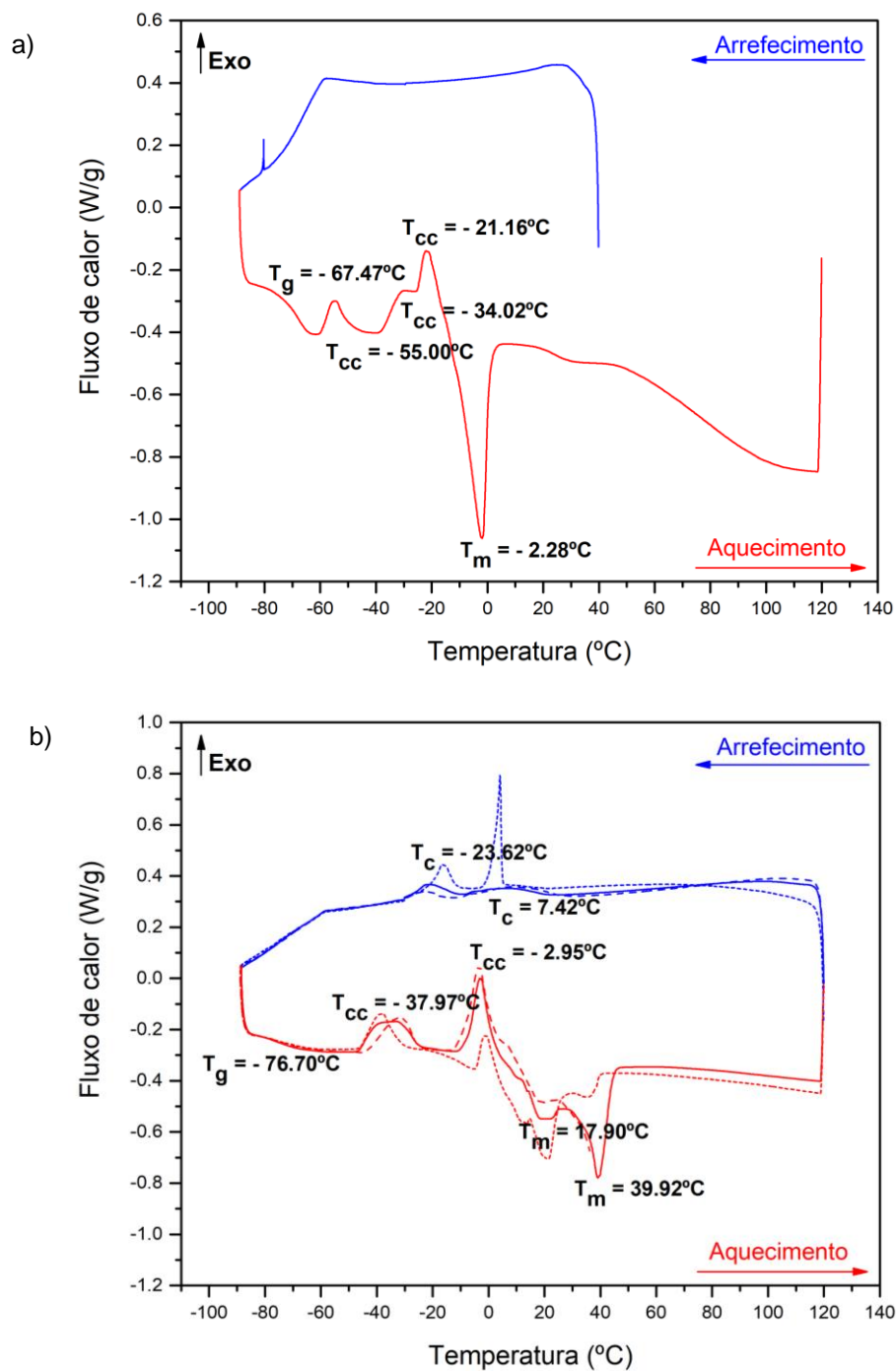


Figura 7.27 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][Hex], realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C , onde (a) representa os eventos térmicos do primeiro ciclo e (b) os eventos térmicos do segundo, terceiro e quarto ciclos, onde que os valores apresentados correspondem ao terceiro ciclo. Em (b) a linha a tracejado mais curto o segundo ciclo, a linha a cheio o terceiro ciclo e a linha a tracejado o quarto ciclo.

7.1.4. Determinação da viscosidade

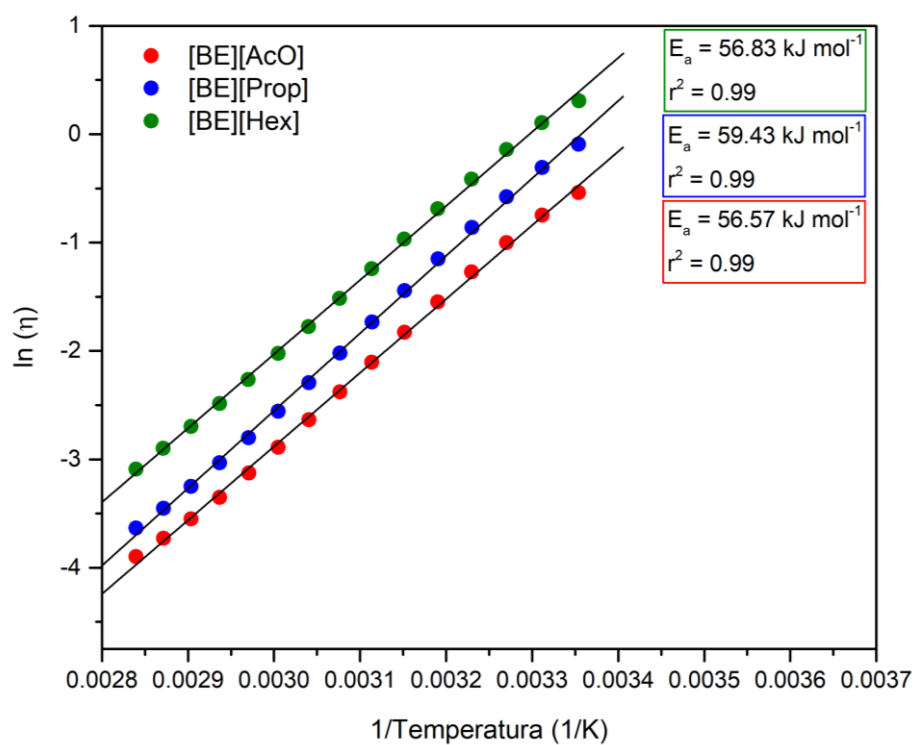


Figura 7.28 - Determinação da energia de ativação através da linearização da equação de Arrhenius adaptada à viscosidade para os LIs baseados no catião benzetônio.

Anexo II - Preparação e caracterização das estruturas poliméricas

7.1.5. TGA

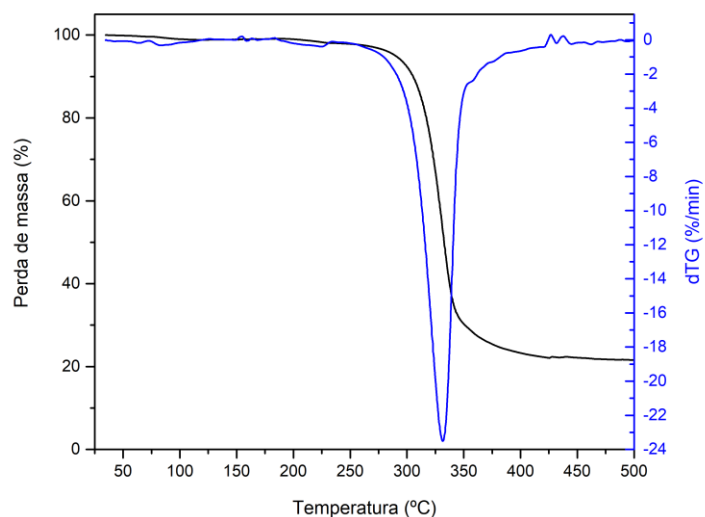


Figura 7.29 - Curva de TGA e DTGA para a celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min⁻¹, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.

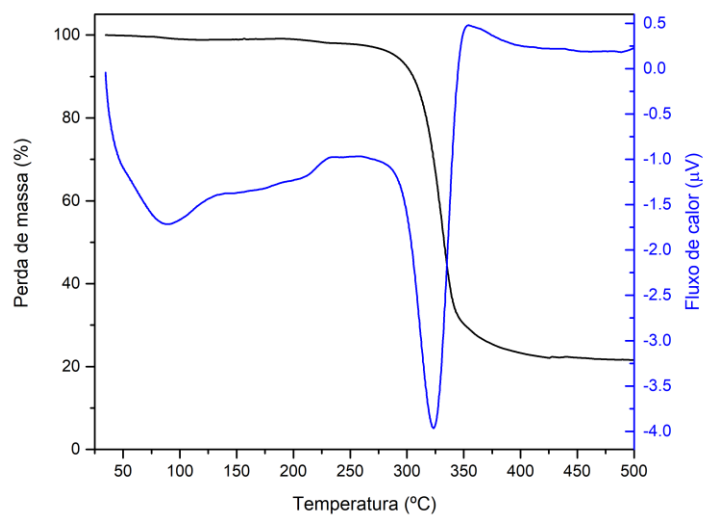


Figura 7.30 - Curva de TGA e fluxo de calor para a celulose obtidas utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min⁻¹, e uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C.

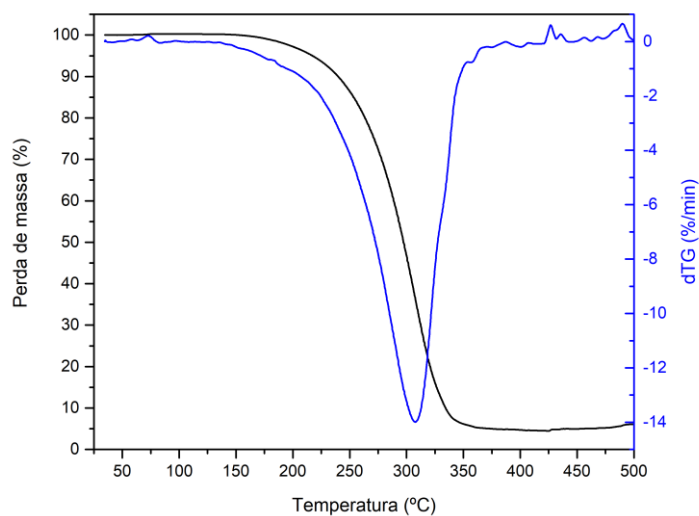


Figura 7.31 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][AcO] com 1 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C .

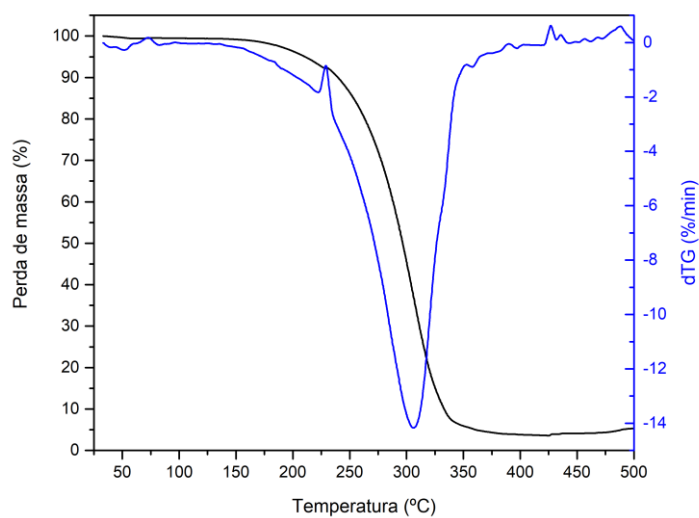


Figura 7.32 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][AcO] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de argon de 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C .

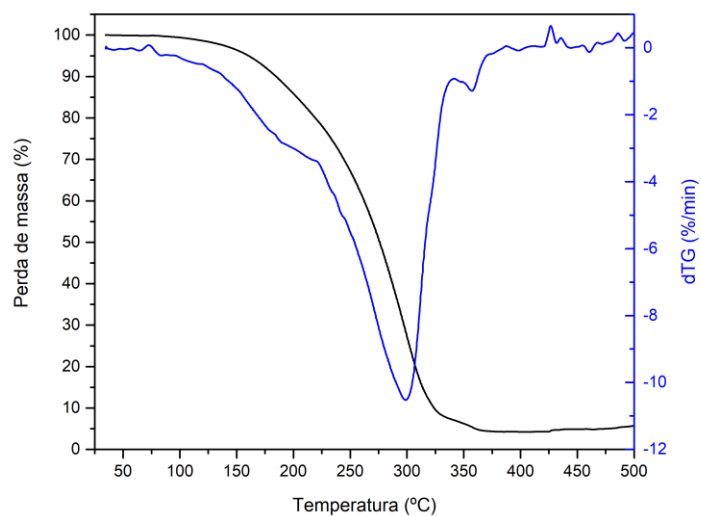


Figura 7.33 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][Prop] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C .

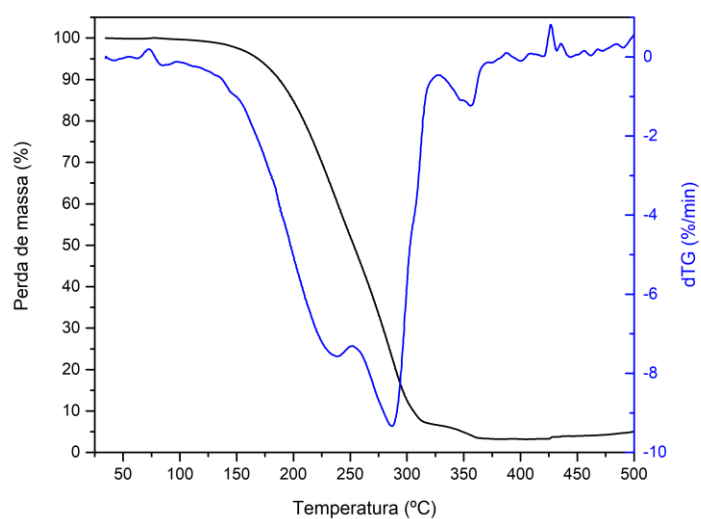


Figura 7.34 - Curva de TGA e DTGA para o [BE][Hex] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C .

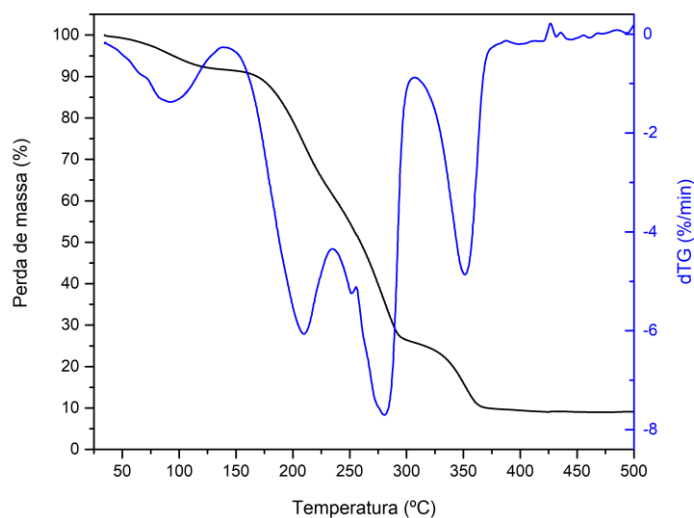


Figura 7.35 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][AcO] com 1 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C .

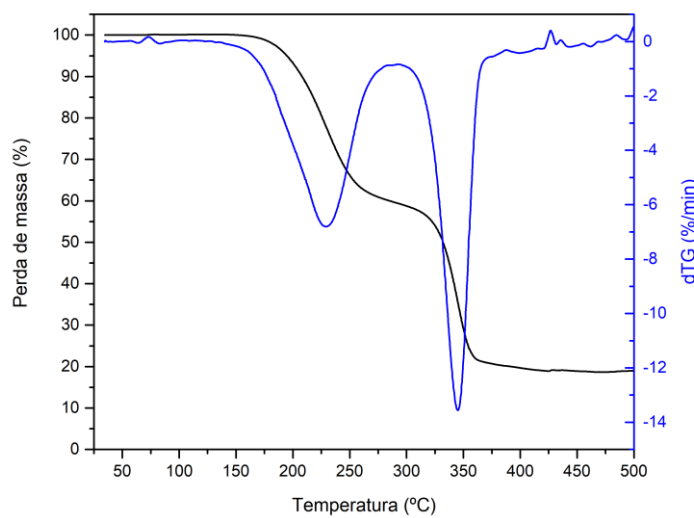


Figura 7.36 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][AcO] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de árgon de 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C .

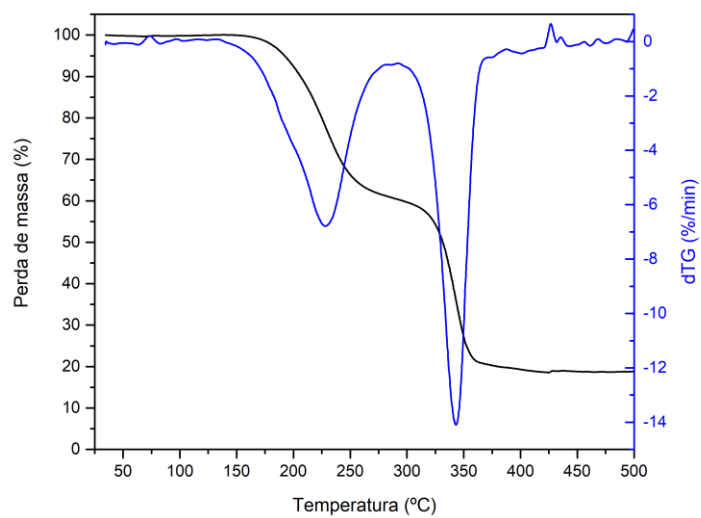


Figura 7.37 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][Prop] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de argônio de 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C .

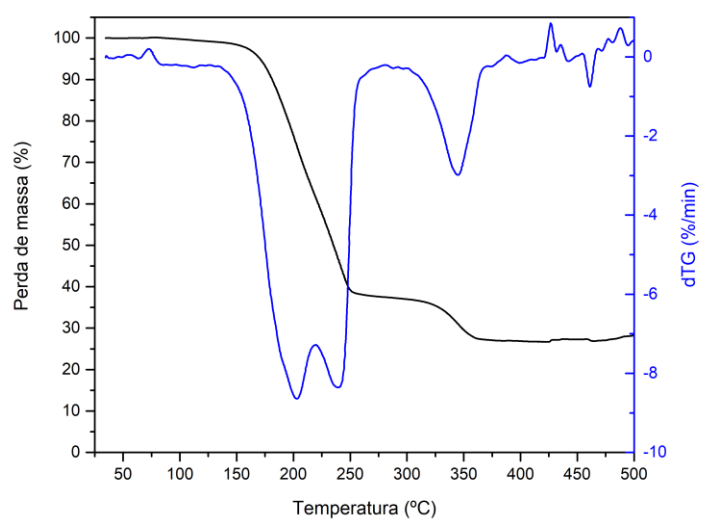


Figura 7.38 - Curva de TGA e DTGA para o [DDA][Hex] com 4 %p/p de celulose, obtidas utilizando um fluxo contínuo de argônio de 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ numa gama de temperaturas entre 25°C a 500°C .

7.1.6. DSC

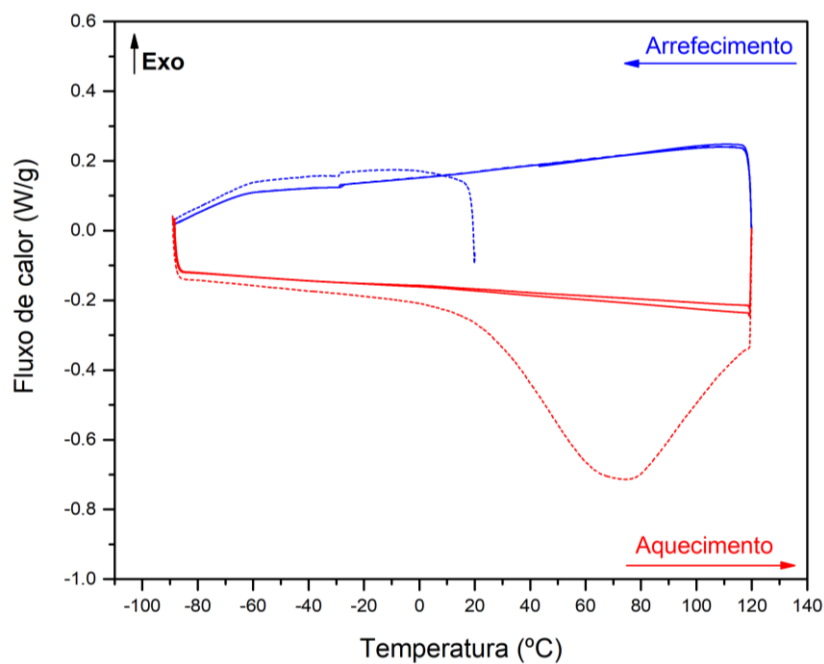


Figura 7.39 - Termograma obtido através da análise por DSC da celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C . A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.

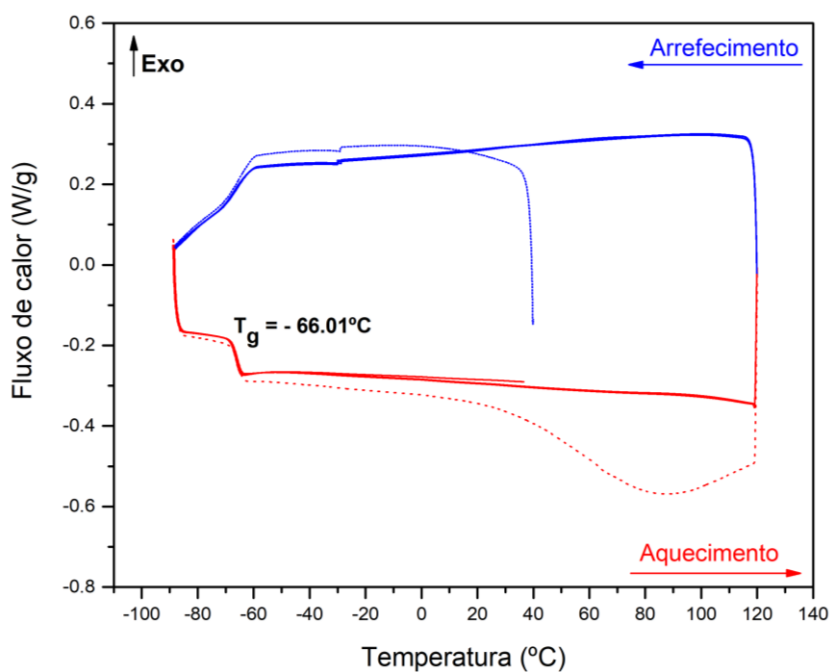


Figura 7.40 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][AcO] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento/arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C , onde a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.

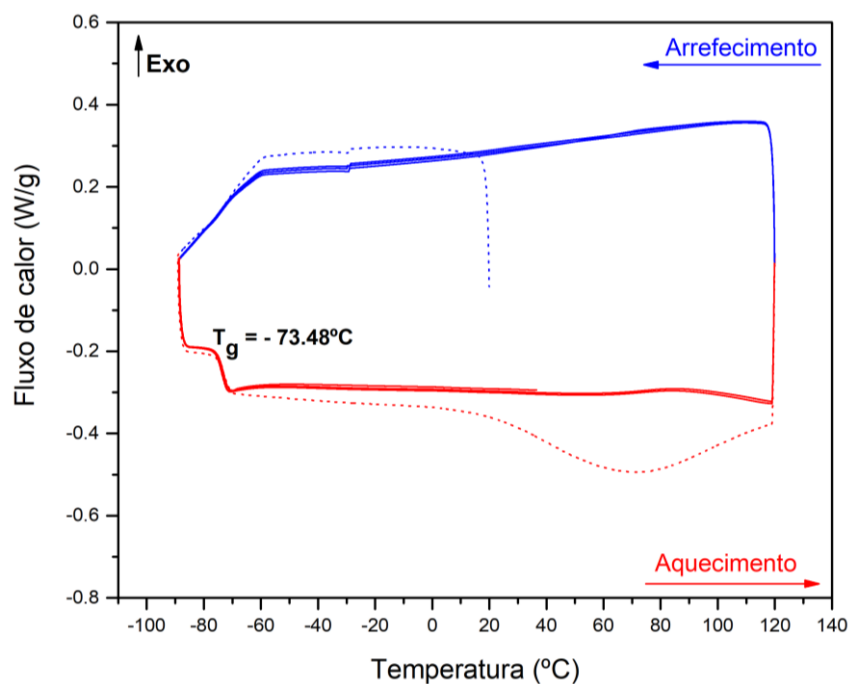


Figura 7.41 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][Prop] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C , onde a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada no terceiro ciclo de aquecimento. A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.

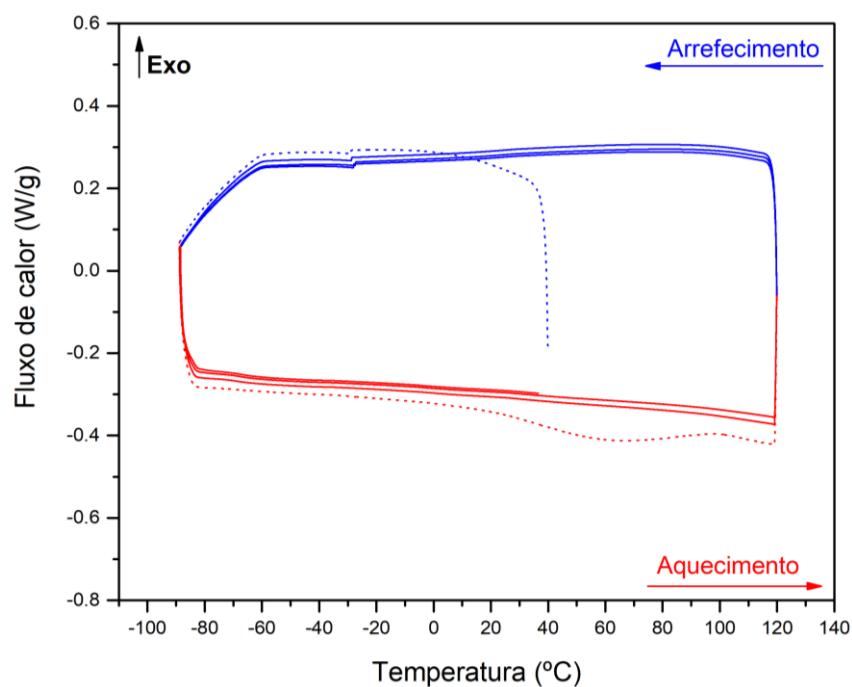


Figura 7.42 - Termograma obtido através da análise por DSC do [BE][Hex] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C . A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.

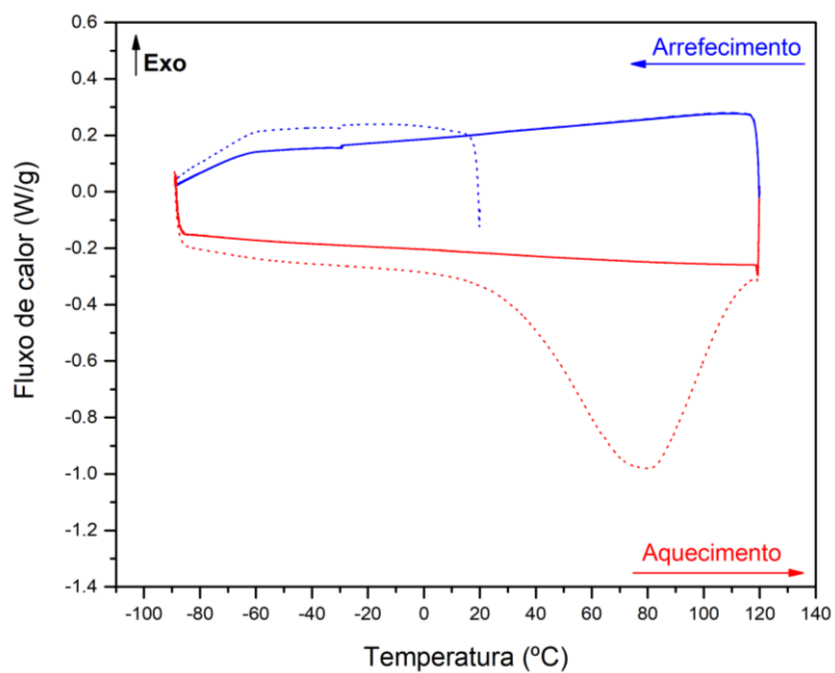


Figura 7.43 - Termograma obtido através da análise por DSC, do [DDA][AcO] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C . A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.

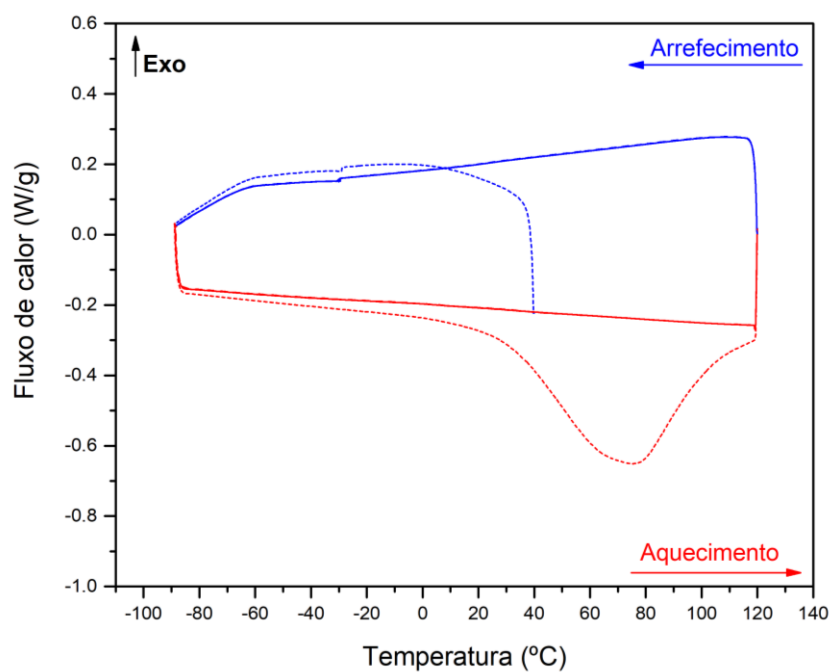


Figura 7.44 - Termograma obtido através da análise por DSC do [DDA][Prop] com 4 %p/p de celulose realizado com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ num intervalo de temperaturas de -90°C a 120°C . A linha a ponteados representa o primeiro ciclo e as restantes os ciclos subsequentes.

7.1.7. Ensaio de reologia

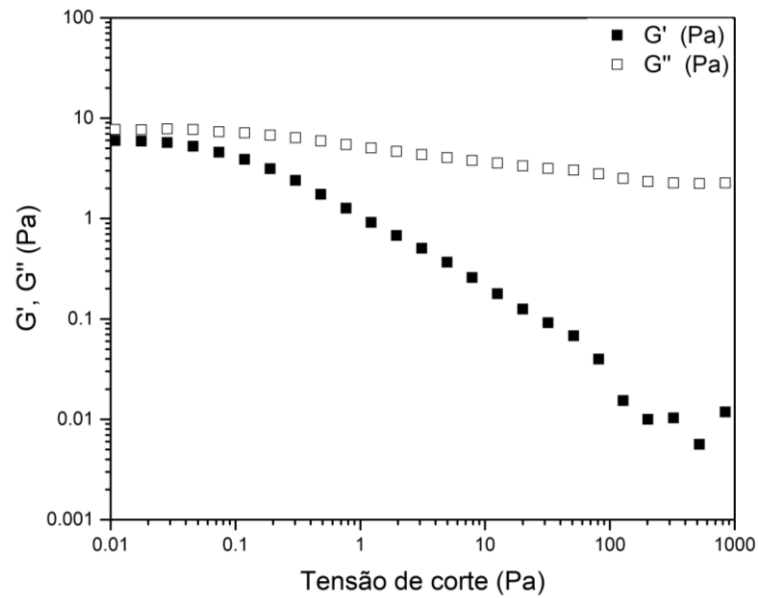


Figura 7.45 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da tensão de corte (Pa) para o [BE][AcO] com 1 %p/p de celulose, a 25°C. A zona de viscoelasticidade linear varia entre 0.01 e 0.4 Pa.

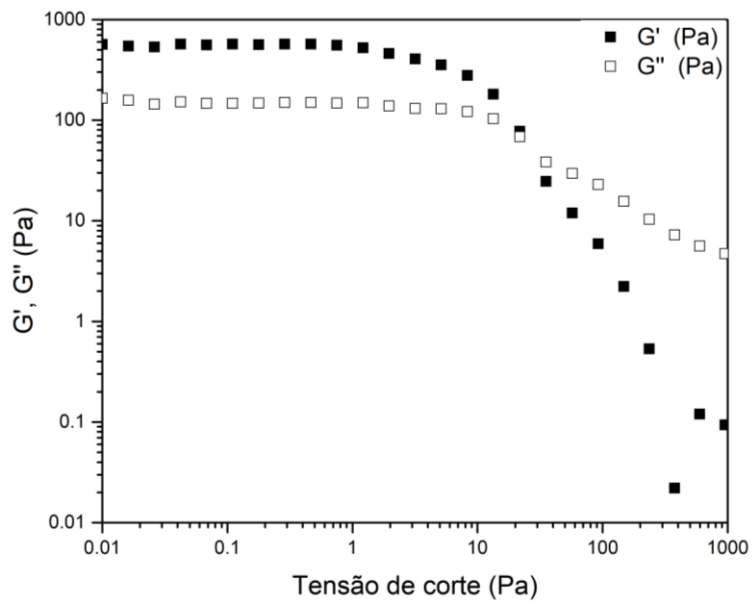


Figura 7.46 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da tensão de corte (Pa) para o [BE][AcO] com 4 %p/p de celulose, a 25°C. A zona de viscoelasticidade linear varia entre 0.01 e 0.8 Pa.

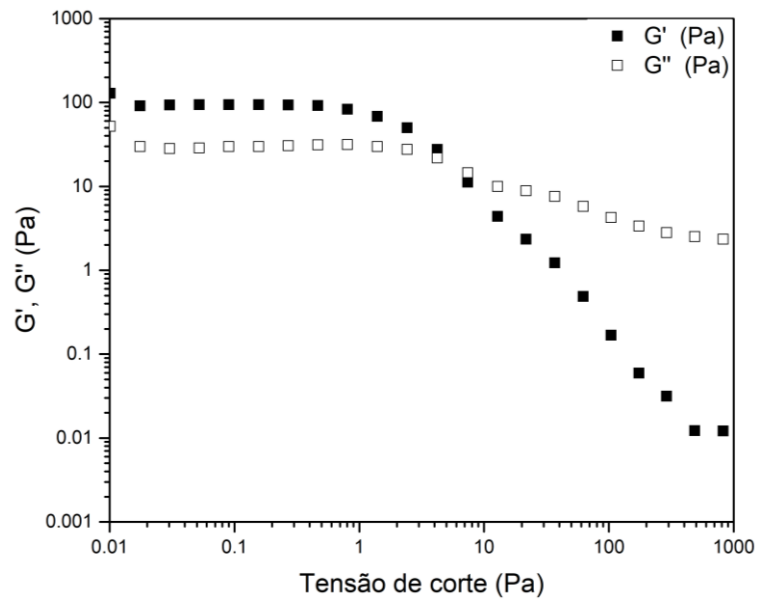


Figura 7.47 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da tensão de corte (Pa) para o [BE][Prop] com 4 %p/p de celulose, a 25°C. A zona de viscoelasticidade linear varia entre 0.01 e 0.5 Pa.

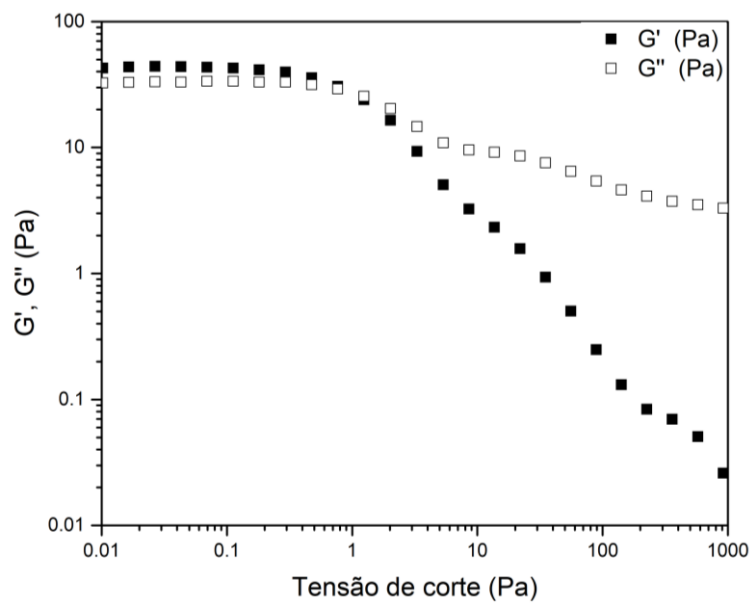


Figura 7.48 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da tensão de corte (Pa) para o [BE][Hex] com 4 %p/p de celulose, a 25°C. A zona de viscoelasticidade linear varia entre 0.01 e 0.4 Pa.

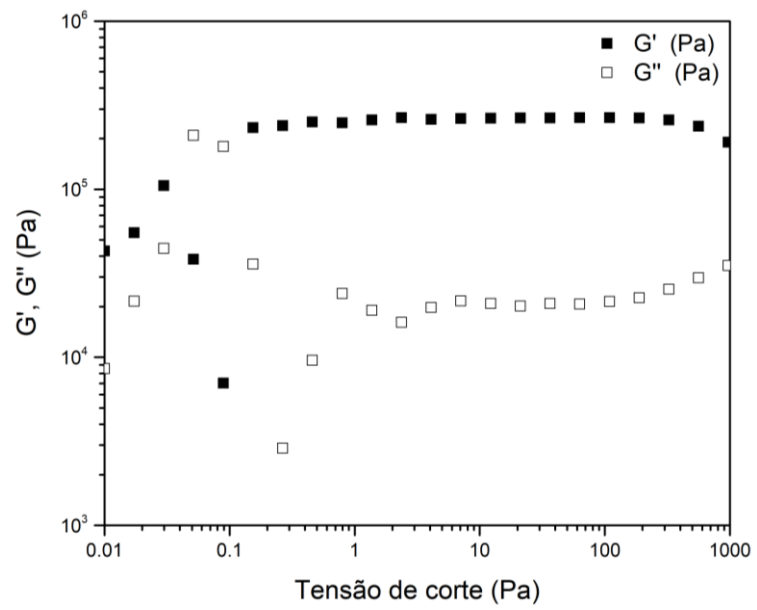


Figura 7.49 - Representação do G' e G'' (Pa) em função da tensão de corte (Pa) para o [DDA][AcO] com 4 %p/p de celulose, a 25°C. A zona de viscoelasticidade linear varia entre 10 e 100 Pa.